

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SU
EFECTO EN LA TOXICIDAD DE *Artemia salina* USANDO COMO
CATALIZADOR EL NiTiO_3**

Por

HÉCTOR EMILIO FLORES ROJAS

**Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA en CIENCIAS
con orientación en INGENIERÍA AMBIENTAL**

Asesora: María Elvira Zarazúa Morín

Co Asesor: Gabino Adrián Rodríguez Almaraz

Agosto, 2021

FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SU EFECTO EN LA TOXICIDAD DE *Artemia salina* USANDO COMO CATALIZADOR EL NiTiO₃

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Directora de Tesis

Dr. Gabino Adrián Rodríguez Almaraz
Co-director de Tesis

Dr. Isaías Juárez Ramírez
Revisor de Tesis

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, N.L., agosto de 2021

Héctor Emilio Flores Rojas Fecha de Graduación: Octubre 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: FOTODEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS Y SU
EFECTO EN LA TOXICIDAD DE *Artemia salina*, USANDO COMO CATALIZADOR
EL NiTiO_3**

Número de páginas: 106

**Candidato para el grado de Maestría en
Ciencias con Orientación en Ingeniería
Ambiental**

RESUMEN

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Uno de los principales problemas hoy en día es la degradada calidad del agua, causada por una gran cantidad de contaminantes que son vertidos directamente en los cuerpos acuíferos, afectando la fauna acuática, aunado a que los sistemas de tratamientos utilizados no logran eliminar la mayor parte de los contaminantes que están presentes en estos cuerpos de agua. En este sentido, los procesos fotocatalíticos, como es la fotocatálisis heterogénea, se presentan como un proceso que puede coadyuvar a eliminar gran parte de estos contaminantes, conocidos como contaminantes emergentes, por lo que, en este trabajo de investigación se estudió la actividad fotocatalítica del NiTiO_3 sintetizado por el método de Pechini, asistido por microondas y ultrasonido y el efecto que este material presenta en el índice de toxicidad en las especies acuáticas, así como el efecto de los colorantes después de las pruebas fotocatalíticas.

Los resultados obtenidos muestran que, estadísticamente, la muestra asistida por Ultrasonido 150W con PVP presenta una eficiencia mayor en la degradación fotocatalítica, de tres colorantes, presentando una

mineralización de 35% (MG), 23% (MB) y 20% (Indigo). En cuanto a los resultados de toxicidad, éstos mostraron un DL50 para larvas de 6.43 mg/L, siendo este resultado 25 veces mayor que el reportado para el TiO_2 , el DL50 para organismos adultos es de 71.11 mg/L. Además se pudo comprobar que la mortalidad disminuye cuando se usa la molécula orgánica después del proceso fotocatalítico. Eso se debe a la modificación que sufre la molécula, siendo este resultado por demás interesante, ya que muestran que el NiTiO_3 presenta una menor toxicidad que el TiO_2 y mejor respuesta con *Artemia salina* y, a la vez, un buen candidato para procesos fotoinducidos, favoreciendo la fauna acuática.

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

Directora de Tesis

Dr. Gabino Adrián Rodríguez Almaraz

Co-Director de Tesis

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis, la **Dra. María Elvira Zarazúa Morín**, por brindarme toda su confianza, paciencia y apoyo. Gracias por aceptarme cuando se lo solicité. A mi co-asesor de tesis el **Dr. Gabino Adrián Rodríguez Almaraz**, por brindarle el espacio y las instalaciones para trabajar en su laboratorio por segunda vez.

A la **Dra. Edith Luévano Hipólito**, por la motivación que transmite al compartir sus conocimientos; además de impartirme una clase durante el semestre. Siempre estaba accesible cuando tenía alguna duda y con gusto me ayudaba, como un ejemplo a seguir. Al **Dr. Isaías Juárez Ramírez**, por el apoyo mostrado a lo largo de los semestres, tanto en temas de la academia como en temas de la maestría, con dudas y aclaración, además a la **Dra. María Rocío Alfaro Cruz**, al **Dr. Daniel Sánchez Martínez** y al **Dr. Juan Manuel Mora Hernández**, por sus comentarios en seminarios, preguntas y dudas que les surgían sobre mi trabajo; todo para mejorar el contenido y, sobre todo por sus recomendaciones.

Al personal del laboratorio de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil FIC-UANL; en particular, a la QFB. Silvia López y al M.C. Omar Ali Carrasco, por el apoyo otorgado. A todos mis compañeros y amigos

de la maestría y del departamento: A Sebastián, por ayudarme en el laboratorio y, sobre todo, a resolver dudas en los experimentos. A mis compañeros de maestría, que aunque sólo estuvimos presentes 1 semestre y medio, ya que debido a la pandemia ya no fuimos presencialmente a la facultad, a Reynaldo, a Angelica, a Diana, a Fátima, a Hugo, a German, a Daniel y a Kevin, En verdad, me la pasé super bien en el posgrado. Nunca me aburrí o dudé de estar mejorando dentro del posgrado. Me la pasaba riendo con ellos en los cubículos y en las clases.

Al **CONACYT**, por el apoyo otorgado a través de la beca **1006036**, así como el apoyo a los proyectos CB-2015-253349

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	2
1.1.1 Problemas ambientales.....	2
1.1.2 Colorantes	3
1.1.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO's).....	7
1.1.4 Fotocatálisis heterogénea	8
1.1.5 Titanato de Níquel.....	9
1.1.6 Síntesis	10
1.1.7 Prueba de toxicidad	12
1.2 JUSTIFICACIÓN	14
1.3 HIPÓTESIS.....	15
1.4 OBJETIVOS	16
1.4.1 Objetivo General	16
1.4.2 Objetivos particulares	16
METODOLOGÍA	17
2.1 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini, asistido por Microondas (M)	17
2.1.1 Reacción asistida por sonda de ultrasonido	20
2.1.2 Adición de PVP.....	20
2.2 Caracterización de los semiconductores	21
2.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos	21
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	22
2.2.3 Área superficial (BET).....	22
2.2.4 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis)	23
2.2.5 Evaluación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.....	24
2.2.6 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).....	26
2.2.7 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbón Orgánico Total (TOC).....	27
2.3 Bioensayos con camarón salino.....	28
2.3.1 Eclosión.....	28
2.3.2 Identificación	29
2.3.3 Prueba de toxicidad	29
2.3.4 Análisis estadístico.....	31

RESULTADOS y DISCUSIONES	32
3.1 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos	33
3.1.1 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini y Pechini asistido por Microondas.....	33
3.1.2 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini asistido por Ultrasonido.....	34
3.1.3 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini y asistido por Microondas, Ultrasonido con adición de PVP.....	36
3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	39
3.2.1 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini y asistido por Microondas.....	39
3.2.2 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini y asistido por Ultrasonido.....	40
3.2.3 Síntesis de NiTiO ₃ por el método de Pechini y asistido por Microondas, Ultrasonido con adición de PVP.....	41
3.3 Área superficial (BET).....	44
3.4 Espectroscopía de ultravioleta-visible (EG)	45
3.5 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, utilizando el NiTiO ₃ Pechini asistido por Microondas y Ultrasonido a 100W y 150W.....	46
3.5.1 Colorante verde Malaquita 10ppm.....	46
3.5.2 Colorante azul de Metileno 10ppm.....	47
3.6 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, utilizando el NiTiO ₃ Pechini asistido por Microondas y Ultrasonido a 100W y 150W, con adición de PVP	48
3.6.1 Colorante verde Malaquita 10ppm.....	48
3.6.2 Colorante azul de Metileno 10ppm.....	51
3.6.3 Colorante Índigo Carmín 20ppm	53
3.7 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).....	56
3.7.1 Verde Malaquita.....	56
3.7.2 Azul de Metileno.....	59
3.7.3 Índigo Carmín	61
3.8 Carbono Orgánico Total (TOC).....	62
3.9 Bioensayos con camarón salino	63
3.9.1 Identificación	64
3.9.2 Prueba de Toxicidad.....	66
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	80
BIBLIOGRAFÍA.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura y producto del colorante verde malaquita	4
Figura 2.1 Metodología de síntesis del NiTiO_3 por el método de Pechini.	18
Figura 2.2. Microondas marca CEM, modelo MARS 6 utilizado para la síntesis asistida.	19
Figura 2.3. Sonda marca Hielscher, modelo UP200Ht.	20
Figura 2.4. Reactor tipo Batch empleado en la evaluación fotocatalítica.	24
Figura 2.5. Proceso para la evaluación fotocatalítica de contaminantes orgánicos	26
Figura 2.6. Estereomicroscopio marca Leica modelo Ez4 utilizado para la identificación taxonómica de los organismos.	29
Figura 3.1 Esquema del método utilizado en la síntesis, caracterización y evaluación del NiTiO_3	32
Figura 3.2. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a) y Microondas (b)..	34
Figura 3.3. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Ultrasonido 100W (b) y Ultrasonido 150W (c).	35
Figura 3.5. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Ultrasonido 150W (b) y Ultrasonido 150W PVP (c)	38
Figura 3.6. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a, b, c) y Microondas (d, e, f).....	40
Figura 3.7. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Ultrasonido 100W (a, b, c), Ultrasonido 150W (d, e, f) y Pechini (g, h, i).....	41
Figura 3.8. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini PVP (a, b, c), Microondas PVP (d, e, f), Ultrasonido 100W (g, h, i) y Ultrasonido 150W (j, k, l).....	43
Figura 3.9. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Microondas PVP (b) y Ultrasonido 150W PVP (c).	44
Figura 3.10. Pruebas fotocatalíticas realizadas en Verde Malaquita a 10ppm.....	47
Figura 3.11. Pruebas fotocatalíticas realizadas en azul de Metileno a 10ppm.....	48
Figura 3.12. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en verde Malaquita a 10ppm.	49
Figura 3.13. Espectro UV de la reacción catalítica con Ultrasonido 150W PVP.	51
Figura 3.14. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en azul de Metileno a 10ppm.	52
Figura 3.15. Espectro UV de la reacción catalítica con Ultrasonido 150W PVP.	53
Figura 3.16. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en Índigo Carmín a 20ppm.	54
Figura 3.17. Pruebas fotocatalíticas realizadas en colorantes	55
Figura 3.19. Mecanismos de degradación colorante verde Malaquita.	58

Figura 3.20. Espectro de FTIR de azul de metileno (a) y resultado de la reacción catalítica con el NiTiO ₃ después de 300 minutos (b).....	60
Figura 3.21 Espectro de FTIR de Indigo carmín (a) y resultado de la reacción catalítica con el NiTiO ₃ después de 300 min. (b).	62
Figura 3.22 Mineralización en colorantes por parte del material U150PVP	63
Figura 3.23 Morfología general del orden Anostraca, utilizando como ejemplo a <i>Chirocephalus diaphanus</i> . A) Hembra en visión lateral; B) Macho en visión ventral (posición de nado habitual). Dibujos © Miguel Alonso (García-de-Lomas et al. 2015).....	65
Figura 3.24 <i>Artemia salina</i> sometida a concentraciones de NiTiO ₃ 1mg/L(a), 2 mg/L (b), 3 mg/L (c), 5 mg/L(d), 10 mg/L(e) y 20 mg/L(f).	67
Figura 3.25 <i>Artemia salina</i> grupo control (a) y sometida a 20 mg/L (b) de NiTiO ₃	68
Figura 3.26 Grafica de Tukey, comparación de medias en larvas de <i>Artemia salina</i> expuestas a NiTiO ₃	70
Figura 3.27 <i>Artemia salina</i> sometida a concentraciones de NiTiO ₃ 10 mg/L(a), 20 mg/L (b), 30 mg/L (c), 50 mg/L(d), 100 mg/L(e) y 150 mg/L(f).....	72
Figura 3.28. Grupo control de <i>A. salina</i> (a) y grupo expuesto a 150mg/L de NiTiO ₃ (b).	73
Figura 3.29. Grafica de Tukey, comparación de medias.....	75
Figura 3.30 Grupo control (a), Índigo carmín 20ppm (b), Verde malaquita 10ppm (c) y Azul de metileno 10ppm (d).....	76
Figura 3.31. Grafica de Tukey, comparación de medias.....	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Resultados de área superficial del Titanato de Níquel sintetizado por diversos métodos.	45
Tabla 3.2 Resultados de Eg del Titanato de Níquel.....	46
Tabla 3.3 ANOVA del experimento en larvas de A. salina con NiTiO ₃	69
Tabla 3.4. ANOVA del experimento en adultos de Artemia salina con NiTiO ₃	74
Tabla 3.5. ANOVA del experimento en adultos de Artemia salina con NiTiO ₃	77

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En los años recientes, diversos autores han reportado el incremento de contaminación en los cuerpos de agua. Una de las causas es el vertido de residuos generados de los procesos industriales y que no tienen ningún tratamiento. Esto representa uno de los grandes retos en el mundo de hoy, por lo que las investigaciones se centran en la implementación de tecnologías eficientes que sean amigables con el medio ambiente sin dejar de ser efectivas.

En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se presenta como una opción. Este proceso presenta ciertas ventajas, como es el de degradar los contaminantes presentes en niveles de ppm hasta CO_2 y agua, lo cual permite que pueda ser implementado como un post tratamiento (Naushad, 2020).

En un proceso fotocatalítico el semiconductor utilizado juega un papel muy importante en la degradación del contaminante. Se han estudiado diversos semiconductores para tal efecto, entre ellos podemos mencionar el óxido de titanio (TiO_2), el cual es uno de los catalizadores más estudiado, debido a sus propiedades fisicoquímicas y ópticas; sin embargo, presenta una desventaja: su valor de ancho de banda prohibida es de 3.2 eV., por lo que sólo es activo en la región del UV (Dong *et al.* 2020). En este sentido, se sigue haciendo investigación en el estudio y desarrollo de nuevos materiales que puedan ser activos mediante radiación visible y obtener mayores porcentajes de degradación de los contaminantes, y que, al mismo tiempo, sean amigables con el medio ambiente, conservando los ecosistemas acuáticos, contribuyendo a la preservación de las especies que lo habitan.

En este proyecto de investigación se busca sintetizar el titanato de níquel (NiTiO_3) para evaluarlo en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos irradiados con luz solar simulada y su efecto en la mortalidad de bioensayos de *Artemia salina*.

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Problemas ambientales.

En diversos ecosistemas se ha visto comprometida la biodiversidad debido a la calidad del agua; esto se debe a una gran cantidad de contaminantes que son vertidos en los cuerpos acuíferos.

De acuerdo con la American Chemical Society (2014), se tienen registradas alrededor de 88.3 millones de sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, presentes en cuerpos acuíferos; esto sin considerar las secuencias de proteínas y nucleótidos.

Lamentablemente, sólo el 0.03% están reglamentadas por algún organismo internacional; por lo que, debido a la falta de regulación por parte de las autoridades responsables, no se cuenta con medidas de control para establecer el límite permisible; ya que, la mayoría de estos contaminantes tienen la capacidad de acumularse en el ambiente y/o bioacumularse en organismos vivos, además de los posibles efectos secundarios que éstos pueden causar.

Diversas son las industrias que están causando un grave problema a los cuerpos de agua. La industria textil es, después de la industria del petróleo, la segunda industria más contaminante del medio ambiente (Sánchez & Uribe, 2018). Al liberar una gran cantidad de efluentes coloreados en los cuerpos de agua sin ningún tratamiento adecuado. Lo ideal

sería implantar un proceso en una planta de tratamiento de aguas (WWTP por sus siglas en inglés). Al no tenerlo, esto causa una gran contaminación.

Los compuestos tóxicos de los colorantes se mezclan con los cuerpos de agua y penetran en los peces u otros animales acuáticos. Los contaminantes son absorbidos por el ser humano y causan en él hipertensión, trastornos esporádicos, calambres, Etc., con efecto prolongado.

Debido a su fácil inhalación o solubilización en el agua, los colorantes azoicos provocan una rápida absorción por la piel, lo que genera riesgo de reacción alérgica, cáncer, irritación ocular, etc. (Sudha et al., 2014). Después de la reducción del colorante azoico, se forma una amina aromática que se oxida metabólicamente a especies electrofílicas reactivas y, finalmente, se une covalentemente al ADN a través de un proceso irreversible. (Sarkar, S. et al, 2017).

1.1.2 Colorantes

Una de las industrias que más ha impactado en la contaminación del agua es la textil (Sánchez & Uribe, 2018), debido a que es una de las manufacturas con mayor consumo de agua, así como las aguas residuales que se generan.

Entre los colorantes que se destacan se encuentra la verde malaquita, (MG por sus siglas en inglés) (Moreno & Cadavid, 2017), que es un colorante catiónico soluble en agua, que aparece como un polvo cristalino verde y pertenece a la categoría de trifenilmetano. Su estructura cristalina y su apariencia en forma de polvo se presentan en la Fig. 1.

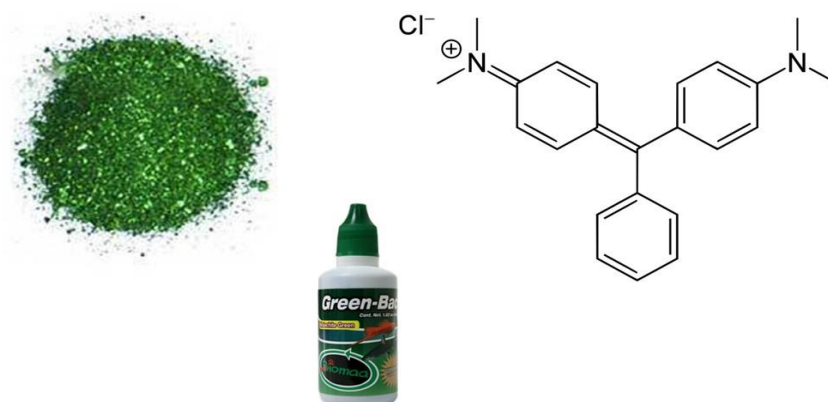


Figura 1. Estructura y producto del colorante verde malaquita

El verde de malaquita tiene uso como antiparasitario, antibacteriano y antifúngico en la acuicultura y en las industrias de cría de peces comerciales. También se utiliza como colorante alimentario, aditivo alimentario, desinfectante médico y antihelmíntico. Su principal aplicación es en el teñido directo de seda, lana, yute y cuero. Su presencia es ambientalmente persistente, la toxicidad que presenta puede dañar al sistema nervioso, al cerebro y al hígado, cuando se ingiere, además de quemaduras en los ojos, respiración acelerada, sudoración profusa y cáncer en diferentes partes del cuerpo.

La presencia de este contaminante, en el medio se considera muy tóxica para una amplia gama de animales acuáticos y terrestres. Citotóxico para células de mamíferos, actúa como un veneno de enzimas respiratorias. Al estar presente en la hidrosfera reduce la fotosíntesis obstruyendo la penetración de la luz y afectando negativamente la vida acuática (Sudova *et al.* 2007, Raval, *et al.* 2017).

El MG puede ser resistente a la degradación biológica natural. Se han aplicado muchas tecnologías de tratamiento para decolorar MG del medio acuoso; como

biodegradación y decoloración, degradación fotocatalítica, degradación fotooxidativa, degradación solar, coagulación-floculación; ozonización; reactivo de fenton; extracción solvente; degradación sonoquímica y sonofotocatalítica.

Sin embargo, todas estas técnicas tienen ciertas limitaciones en términos de diseño, eficiencia de separación de tintes, costo y efectividad. Sus residuos pueden causar contaminación ambiental, dado que este producto, al ser extremadamente económico y altamente potente contra las infecciones, todavía se usa de manera constante en varios países. (Gopinathan *et al.* 2015, Raval, *et al.* 2017).

Otro colorante en diversas industrias, tales como, la acuicultura, es el colorante Azul de Metileno, que se utiliza por su acción antifúngica, la textil (Iannacone y Alvariño, 2007), y en la industria farmacéutica se emplea como antiséptico. Este colorante es fácilmente soluble en el agua y en el cloroformo; también es moderadamente soluble en alcohol.

Un colorante interesante es el índigo carmín, que es de los colorantes más antiguos y uno de los más importantes y mayormente utilizados dentro de la industria textil, específicamente para teñir mezclilla. Se utiliza, además, frecuentemente dentro de la industria química como indicador, (Othman y col., 2007) en la industria alimenticia se emplea como colorante alimentario en disoluciones de muy bajas concentraciones.

El uso de estos tipos de colorantes ha traído un problema de contaminación ambiental por las descargas de aguas contaminadas con este tipo de materiales, que por su persistencia son difíciles de degradar de forma natural (Barajas *et al.* 2016).

Además, la mayor parte de estos compuestos son tóxicos y potencialmente carcinogénicos y mutagénicos; ya que la mayoría de estos colorantes se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que su remoción de los efluentes industriales es una tarea prioritaria.

Es importante mencionar que bajo la luz solar su degradabilidad es lenta y produce una mayor acumulación del colorante y puede transformarse en nuevos compuestos cancerígenos que son un riesgo para la vida acuática e incluso escalar en la cadena alimentaria hasta el ser humano (De Santiago Colin *et al.* 2018).

Debido a lo antes mencionado, los colorantes son considerados materiales recalcitrantes, difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales. Así, por ejemplo, los tratamientos biológicos que son considerados como la tecnología más adecuada en el tratamiento de aguas residuales, sólo alcanzan a remover parcialmente los contaminantes emergentes, los cuales en la mayoría son descargados en los efluentes de las plantas de tratamiento. Por esta razón se busca tecnología más eficiente, no sólo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para el agua de consumo (Rizzo *et al.* 2019).

Aún y que se emplean distintos procesos de descontaminación, éstos resultan inoperantes ante la presencia de EGs, por lo que se hace necesario el empleo de nuevas tecnologías para tratar de eliminar este tipo de contaminantes; en este sentido, en las últimas décadas se han estado empleando diversos métodos avanzados de oxidación para ayudar a resolver los problemas ambientales (González, 2013).

Por otro lado, es bien sabido que la contaminación del agua tiene un severo impacto en los ecosistemas y en la salud, por lo que es preciso reducir los volúmenes y mejorar los procesos de tratamiento, no sólo para procurar el bienestar social y la protección ambiental, sino también por razones económicas y de seguridad nacional. Estos contaminantes emergentes presentan efectos negativos, impactando en la salud de las personas y de especies animales, aún en bajas concentraciones (García-Gómez *et al.* 2011, Gil *et al.* 2012).

Una posible solución al problema ambiental es implementar procesos que vengán a contribuir a la total remoción de contaminantes. Uno de esos procesos es el PAO's (Proceso avanzado de oxidación).

1.1.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO's)

Estos procesos avanzados usualmente se utilizan como pre-tratamiento antes de los procesos biológicos o como proceso final para alcanzar una mejor calidad en el agua. Estos tratamientos tienen gran importancia, ya que cambian químicamente el contaminante, logrando una destrucción completa del mismo.

Otra cualidad, es que, logran la remoción hasta de ppm, no generando productos secundarios o presentándose en muy baja cantidad, además elimina los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes como el cloro y el permanganato de potasio (Jaramillo-Páez y Taborda-Ocampo, 2006).

En los procesos de oxidación avanzada se involucra la generación de especies oxidantes que reaccionan y pueden degradar fácilmente las sustancias orgánicas. Se utilizan los radicales OH, oxidan contaminantes orgánicos mediante la extracción de

hidrógeno o adición electrofílica a los dobles enlaces presentes para formar radicales libres, los cuales inician una serie de reacciones oxidantes que llevan a la mineralización completa del contaminante orgánico (Crittenden *et al.* 2012, Jaramillo-Páez y Taborda-Ocampo 2006).

1.1.4 Fotocatálisis heterogénea

Dentro de los procesos de oxidación avanzada se encuentra la fotocatálisis heterogénea, que consiste en hacer incidir luz que puede ser solar o solar simulada sobre un semiconductor (catalizador), con el objeto de formar radicales hidroxilos, los que posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos en el agua. (Asahi, 2001; Sánchez, 2009).

Dentro de las propiedades que debe poseer un semiconductor para ser empleado como catalizador en procesos fotoinducidos es que posea una alta cristalinidad, una morfología uniforme, un ancho de banda prohibida de valores menores que 3 eV, para que pueda ser activado en la región del visible, así como áreas superficiales elevadas (Kaan *et al.* 2012, Gil *et al.* 2012).

En la actualidad, la mayoría de las investigaciones se centran en sintetizar materiales que puedan ser activos en la región del visible, para poder hacer uso de la radiación solar (León-Castillo, 2019). En este sentido, los Titanatos con formula MTiO_3 se presentan como una opción, debido a que poseen propiedades interesantes, además de que poseen un ancho de banda prohibida entre 2.1 eV y 3.1 eV, lo que hace posible que estos materiales puedan ser activos en la región del visible.

Los titanatos del tipo MTiO_3 (Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Cu y Zn) son muy utilizados como sensores de gas, en celdas electroquímicas y, más recientemente, como catalizadores de alto rendimiento para la oxidación completa de hidrocarburos y reducción de NO_x , (Giaquinta y Loye 1994, Acharya, & Choudhary, 2020). Estas propiedades que hemos mencionado del titanato de níquel lo convierten en un material de interés por su potencial aplicación en procesos fotoinducidos.

1.1.5 Titanato de Níquel

El NiTiO_3 es un material semiconductor de tipo n, con un “band gap” de alrededor de 2.18 eV (Yuan y col. 2012; Wang y col. 2015; Qu y col. 2013; Lin y col. 2009). Este material ha sido sintetizado por diversos métodos: el estado sólido, sol-gel, precursor polimérico, pechini y solvotermal (Lin y col.-2006).

Ruiz-Preciado *et al.* (2016) reportaron la síntesis del NiTiO_3 por medio de estado sólido y depositados en forma de películas delgadas en sustratos de silicio. El material se probó para la degradación de azul de metileno bajo luz visible, el cual mostro un 60% de degradación. De igual manera, Vijayalakshmi y Rajendran (2012) sintetizaron el NiTiO_3 por vía húmeda obteniendo tamaños de partículas entre 30 y 40 nm, siendo éste un buen resultado pues hay estudios que demuestran que el tamaño de partícula es un factor importante en las propiedades fotocatalíticas de los materiales. Jain y Chandrawat (2018) obtuvieron nanopartículas de NiTiO_3 . Lo utilizaron para degradar el fármaco sulfametoxazol y obtuvieron una degradación de 87%, superando el catalizador TiO_2 donde sólo degradó un 35%.

Con la finalidad de incrementar las propiedades del NiTiO_3 y evitar su rápida tasa de recombinación en procesos fotoinducidos, algunos autores (Lenin *et al.* 2016) han

reportado que, al modificarlo con óxidos simples, formando heterouniones o dopándolo con metales, han logrado disminuir la velocidad de recombinación del par h^+ , e^- propiciando un incremento en sus propiedades fotocatalíticas.

Yang *et al.* (2019) prepararon nanofibras NiO/NiTiO₃ mediante “electrospinning”, evaluando sus propiedades en la degradación de la colorante rodamina B reportando que el NiO/NiTiO₃, con NiO al 10%, degradó el 92.9% de la solución de rodamina B, después de 60 minutos.

Acorde con el análisis bibliográfico, es posible deducir que el NiTiO₃, posee las propiedades adecuadas para ser usado como fotocatalizador en un proceso fotoinducido de forma simple y en mezcla con otros óxidos, para potenciar sus propiedades. Como se mencionó en párrafos anteriores, el catalizador es un factor importante, por lo que la forma de obtenerlo cobra gran relevancia, ya que se buscan materiales puros, estables y con alta área superficial.

1.1.6 Síntesis

En ese sentido, los titanatos han sido preparados bajo diferentes métodos de síntesis; desde los tradicionales como estado sólido, hasta métodos de química suave, como solgel, pechini, hidrotermal y solvo-combustión. El NiTiO₃ ha sido sintetizado por el método de Pechini debido a las características que el material adquiere al ser obtenido por este método, como la cristalinidad, la morfología y el área superficial.

Con el fin de modificar las propiedades de los materiales e incrementar su respuesta en procesos fotocatalíticos, se hace uso de métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente, como el ultrasonido y las microondas. El ultrasonido mejora la

reactividad de las reacciones químicas a través del proceso de cavitación acústica (Hussein y Khairou 2014).

Namal & Kalipci (2019) mencionan al microondas como uno de los mejores métodos de calentamiento para sintetizar partículas, debido a la diferencia entre el calentamiento convencional y por microondas es el patrón de calentamiento, ya que en este la energía se transfiere directamente al material. La conversión de la energía de microondas no se logra por conducción o convección, sino por conducción iónica o rotación de dipolos en partículas.

Por otro lado, aunado a los métodos de síntesis, en los años recientes diversos investigadores reportan que la adición de ciertos polímeros durante el proceso de síntesis le confiere al material propiedades tales como la morfología definida y un área superficial alta, las cuáles resultan benéficas en los procesos fotoinducidos. Se ha estudiado el comportamiento en diversas morfologías y cómo pueden comportarse los materiales en procesos fotoinducidos.

Valdivel y col, (2017) reportaron que al adicionar polivinilpirrolidona en la síntesis del material CoFe_2O_4 , la adición de PVP reduce la interacción entre las partículas y, por lo tanto, controla significativamente el tamaño de partículas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 , dando como resultado partículas de formas cubicas. El tamaño de partícula obtenido se encuentra en el intervalo de 16-14 nm. La constante dieléctrica se mejora considerablemente mediante la adición de concentraciones de PVP y temperatura. Todo esto se dio como resultado al agregar un 2% del peso. Tomboc (2017) sintetizó ZnCo_2O_4 y adiciono PVP en diferentes relaciones, dando como resultado, diferentes morfologías entre las que se pueden mencionar: en forma de varillas, de anillo, de "grano de arroz"

ovalado y forma hexagonal, mostrando que el PVP es un estabilizador y modificador de crecimiento.

1.1.7 Prueba de toxicidad

Recientemente, un tema que ha cobrado relevancia es la contaminación del agua y lo que ésta pudiese ocasionar en las especies acuáticas. Algunos autores han reportado un riesgo ambiental de los materiales diseñados y utilizados en el proceso de remediación, el cual es motivo de preocupación emergente; sin embargo, los efectos ecotóxicos para los organismos acuáticos siguen sin estar claros; esto aunado a la poca investigación que se lleva a cabo.

Una de las pruebas que permiten medir el impacto que tienen los contaminantes es utilizar bioensayos para realizar una prueba de toxicidad, la cual permite obtener respuestas del daño a la biota y a los ecosistemas de manera rápida, aun cuando las miles de sustancias químicas potencialmente tóxicas contenidas en los efluentes puedan o no ser detectadas por los análisis rutinarios, ya que la gran diversidad, extensión y complejidad de los mismos hacen casi imposible su caracterización completa.

Así mismo, los bioensayos ayudan a monitorear el ambiente incluso cuando es difícil predecir el efecto conjunto que se produce con la interacción de las sustancias o de los factores como el pH, la dureza, el carbono orgánico disuelto, etc. (Goldstein *et al.* 1983).

La industria química somete sus compuestos químicos a diferentes tipos de bioensayos para determinar su toxicidad. Muchas pruebas involucran protocolos que

trabajan sobre líneas celulares humanas específicas, células de animales o en animales de laboratorio (Treviño *et al.* 2012; Angelina *et al.* 2014; Naidu *et al.* 2014).

Por medio de los bioensayos de ecotoxicidad se determinan los estándares de calidad ambiental o los niveles guía para cada agente químico, con la finalidad de proteger la vida acuática, al establecer la concentración prevista que no causa efectos (PNEC, por sus siglas en inglés) sobre los organismos acuáticos (Iannacone *et al.* 2000; Iannacone *et al.* 2011).

Se han realizado diferentes pruebas de toxicidad con diversos materiales en larvas de *Artemia salina*. An *et al.* (2019) evaluaron los efectos tóxicos potenciales de las nanopartículas de plata (AgNP) y los nanocables de plata (AgNW) bajo la norma ISO TS 20787. La tasa de inmovilización de *A. salina* expuesta tanto a AgNP como a AgNW durante 72 horas, aumentó significativamente en función de la concentración ($P < 0.05$). Se encontró que el EC50 es 10.70 ± 1.3 mg/L para los AgNP y 0.43 ± 0.04 mg / L para los AgNW, se pudo observar la toxicidad del material al modificar la morfología debido al tamaño de partícula que presenta.

Thiagarajan *et al.* (2020) obtuvieron como resultado una DL50 de toxicidad para TiO₂ y Cr(VI) de 4 mg/L para TiO₂ y de 1mg/L para Cr(VI) en *Artemia salina*, donde también se tienen registros en nauplios de *Artemia franciscana*. Mientras que, Sarkheil *et al.* (2018) evaluaron los efectos tóxicos de las nanopartículas de ZnO donde la ED50 de 96 horas de las NP fue de 4.86 mg / L.

El óxido de hierro se ha probado en especies acuáticas, donde se sintetizaron dos materiales, Fe₂O₃ (80-90 nm) y Fe₃O₄ (140-160 nm). Estos materiales fueron captados por

el tracto gastrointestinal de *Danio rerio*, después de 28 días de exposición, a 4 y a 10 mg/L⁻¹ (Zhang *et al.* 2015), mientras que α -Fe₂O₃ (30 nm; ≥ 10 mg L⁻¹) disminuyó la eclosión del embrión, después de 168 horas de exposición (Zhu *et al.* 2012). *Labeo rohita* expuesta a Fe₂O₃ (100 × 200 nm; 500 mgL⁻¹; 25 días) mostró cambios en los parámetros hematológicos, actividad reguladora de iones Na⁺/K⁺-ATPasa (Remya *et al.*, 2015), que indica el efecto tóxico del óxido de hierro sobre la fisiología de los peces. La ecotoxicidad para las especies de peces depende del tiempo de exposición y de la concentración.

1.2 JUSTIFICACIÓN

El vertido de residuos generados en los diferentes procesos industriales sin ningún tratamiento ha contribuido a la contaminación del agua. Una de las industrias que más ha impactado en la contaminación del agua es la textil, debido a que no sólo por la gran cantidad de agua que consume en el proceso, sino por las aguas residuales que se generan, liberando una gran cantidad de efluentes coloreados a los cuerpos de agua, sin ningún tratamiento adecuado.

A pesar de los diferentes procesos empleados en la descontaminación del agua, éstos resultan inefficientes debido a la presencia de los contaminantes a niveles de trazas, conocidos como emergentes; por lo que se considera de vital importancia buscar otras vías de remediación, que sean eficientes y amigables con el medio ambiente. En este sentido, el uso de la fotocatalisis heterogénea surge como una alternativa prometedora.

Diversos son los factores que influyen en la eficiencia de los procesos fotoinducidos. Uno de estos factores es el catalizador; en este sentido, en las últimas décadas las investigaciones se han enfocado en estudiar materiales semiconductores para

su uso en estos procesos por lo que se busca que, posean buena cristalinidad, alta área superficial y un ancho de banda ideal, para que sean activos bajo la luz visible y que, al ser irradiados, tengan la capacidad de degradar hasta CO_2 y H_2O , contaminantes orgánicos presentes en las aguas.

Con base en lo antes mencionado, se consideró importante llevar a cabo el estudio de la síntesis y la caracterización del NiTiO_3 por los métodos de Pechini asistido por microondas y por ultra sonido, y la evaluación fotocatalítica de estos materiales en la degradación de colorantes como la verde malaquita, el azul de metileno y el índigo carmín.

Además de analizar la dosis letal media (DL50) del fotocatalizador para observar el comportamiento que tiene este material en organismos de *Artemia salina*, dando como resultado un mejor panorama sobre cómo actúan los contaminantes y los materiales en contacto con los organismos, es importante mencionar que no se han encontrado reportes de este tipo.

En este trabajo de investigación se pretende contribuir en el desarrollo de materiales amigables con el ambiente, así como el efecto que éstos pueden causar dentro del mismo.

1.3 HIPÓTESIS

Con la adición de PVP (polivinilpirrolidona) en la síntesis del NiTiO_3 , se obtendrán partículas en forma esférica, logrando incrementar las propiedades fotocatalíticas del Titanato de Níquel en la degradación de contaminantes orgánicos, teniendo efecto en la toxicidad de *Artemia salina*, la cual se verá disminuida al ser expuesta al agua menos contaminada.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Analizar la actividad fotocatalítica del NiTiO₃ en la degradación de colorantes (Verde malaquita, Azul de metileno, Índigo carmín) para su evaluación en el índice de toxicidad en las especies acuáticas, mediante el bioensayo de *Artemia salina*.

1.4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar NiTiO₃ por el método de Pechini, asistido por microondas.
- Sintetizar el titanato de níquel mediante el método Pechini, asistido por sonda de ultrasonido, a 100w y 150w de potencia.
- Adición de PVP relación 2:1.
- Caracterizar los materiales empleando las técnicas (XRD, SEM, EDS, BET, UV-Vis).
- Estudiar el efecto del método de síntesis y la influencia de la morfología en las propiedades fotocatalíticas.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos con las moléculas verde malaquita, azul de metileno e índigo carmín.
- Caracterizar el efecto del catalizador en la prueba fotocatalítica, mediante las técnicas de ultravioleta (UV-Vis) y Carbón Orgánico Total (TOC)
- Realizar pruebas de toxicidad de contaminantes orgánicos en *Artemia salina* y determinar DL50, para el material NiTiO₃.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describen de manera detallada las condiciones bajo las cuales se obtuvo el titanato de níquel (NiTiO_3), empleando como métodos de síntesis: Pechini (Pechini 1967) y Pechini asistido por Microondas y Sonda de Ultrasonido. Además, se describen las diferentes técnicas empleadas en la caracterización del material objeto de estudio y las condiciones bajo las cuales fueron evaluadas sus propiedades fotocatalíticas. Por último, se realizaron pruebas de toxicidad, empleando como bioensayo la *Artemia salina*.

2.1 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini, asistido por Microondas (M)

En primer lugar, el titanato de níquel (NiTiO_3) fue sintetizado mediante el método Pechini para, posteriormente, ser asistido por microondas. El procedimiento se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado, se colocaron 1.88 g de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Enseguida se añadieron 20 ml de agua desionizada (DI). Esta solución se colocó en una plancha de calentamiento y se mantuvo en agitación magnética hasta la disolución total del nitrato de níquel (solución 1).

Por otro lado, en un vaso de precipitado se colocaron 20 ml de etanol; a continuación, se añadieron 2.2 ml de butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (solución 2) manteniéndose en agitación magnética durante 5 a 10 minutos. Posteriormente, la solución 1 fue adicionada lentamente a la solución 2, manteniendo la agitación hasta obtener una mezcla homogénea de color verde menta, con una consistencia ligeramente

viscosa. Se continuó la agitación durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo a temperatura ambiente, se elevó la temperatura de la mezcla a 40°C, manteniendo la agitación a 600 rpm.

Una vez alcanzada la temperatura, se adicionaron 1.66 g de ácido cítrico, el cual actuó como agente quelante en la solución. Al término de la adición del ácido cítrico, se continuó bajo agitación por un periodo de 10 minutos. Finalmente, se adicionan 0.6 ml de etilenglicol, manteniendo la agitación, hasta obtener una solución homogénea.

La solución obtenida se mantuvo en agitación constante y a la misma temperatura, hasta obtener una resina, la cual se sometió a molienda en un mortero de ágata hasta obtener un polvo. (Figura 2.1)

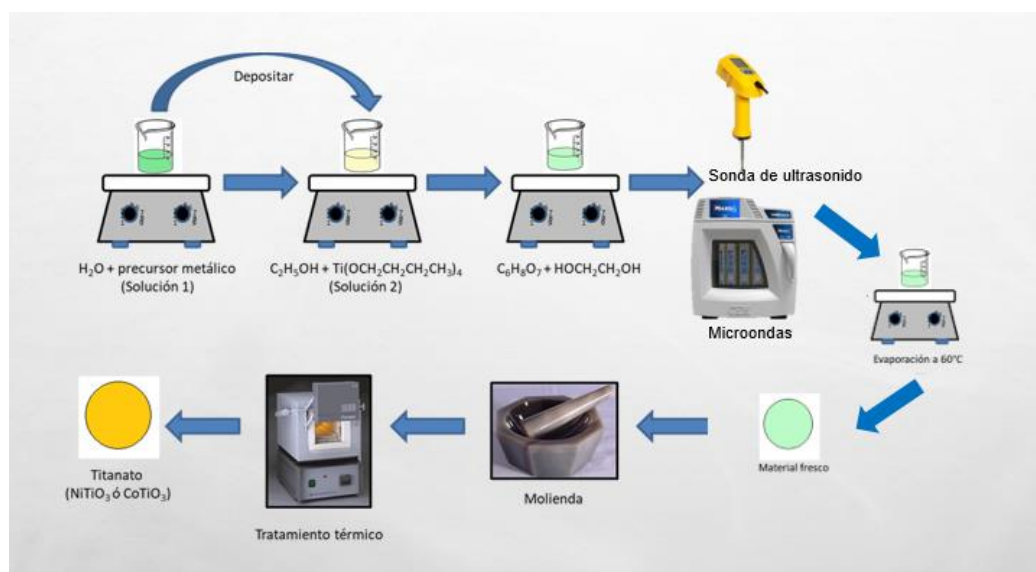


Figura 2.1 Metodología de síntesis del NiTiO₃ por el método de Pechini.

Para la síntesis asistida por microondas, se sigue el mismo procedimiento antes mencionado, sólo que la solución obtenida es transferida a un reactor de teflón de 60 ml

y se colocó en un microondas marca CEM, modelo MARS 6 (Figura 2.2), a una temperatura de 50°C, potencia de 450 W y una presión de 800 psi, sometida bajo agitación magnética durante 60 minutos.

La solución obtenida color verde menta fue transferida a un vaso de precipitado para su secado. Se procedió a colocar el vaso en una plancha de calentamiento con agitación magnética, a una temperatura de 80°C. El material seco obtenido presentó una apariencia tipo resina, la cual fue colocada en un mortero de ágata para molerlo. El polvo resultante fue sometido a diferentes tratamientos térmicos de 300°C (dos horas), 500°C (dos horas) y 600°C (dos horas), utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min, obteniendo así la fase pura del fotocatalizador; una vez calcinado, se procedió a su caracterización.



Figura 2.2. Microondas marca CEM, modelo MARS 6 utilizado para la síntesis asistida.

2.1.1 Reacción asistida por sonda de ultrasonido

Para preparar el titanato de níquel asistido por ultrasonido, se siguió el mismo procedimiento del método Pechini, sólo que la solución obtenida fue transferida y colocada en una sonda de ultrasonido marca Hielscher, modelo UP200Ht (Figura 2.3) y sometida a dos diferentes potencias de 100 W y 150 W por un tiempo de dos horas. La solución recuperada se colocó en una plancha de calentamiento con agitación magnética, a una temperatura de 80°C, para su secado, hasta obtener un polvo color verde para su posterior calcinación.



Figura 2.3. Sonda marca Hielscher, modelo UP200Ht.

2.1.2 Adición de PVP

Con la finalidad de modificar la morfología de los materiales y estudiar su influencia en las propiedades fotocatalíticas, se añadió PVP sólo a la muestra que mayor respuesta fotocatalítica presentó. Para realizar la adición del PVP, se siguió el procedimiento descrito en el método Pechini asistido por microondas. Al final del tratamiento se adicionaron 0.94 g de PVP (10,000 peso molecular) manteniendo la agitación hasta obtener una solución homogénea.

La solución obtenida fue transferida y colocada en una sonda de ultrasonido marca Hielscher, modelo UP200Ht y sometida a 150 W por un tiempo de dos horas. Al término de ese tiempo, la mezcla fue colocada en una plancha de calentamiento con agitación magnética para su secado, hasta obtener un polvo color verde, para su posterior calcinación.

2.2 Caracterización de los semiconductores

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: la difracción de rayos-X (DRX) en polvos, la microscopía electrónica de barrido (MEB), área superficial (BET), banda prohibida (EG) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

2.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos, con el objetivo de identificar las fases presentes en el material y con ello corroborar la pureza de la fase de interés. Esta técnica proporciona información en relación con las propiedades cristaloquímicas y estructurales del material.

Para la caracterización mediante esta técnica, se hizo uso de un DRX, marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, utilizando una radiación Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad. El análisis se hizo depositando las muestras en polvo en un portamuestra de acrílico y las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10° a 70° , con una velocidad de barrido de $0.5^\circ/\text{segundo}$. Para la identificación de las fases en los fotocatalizadores se empleó la base de datos JCPDS™ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que proporciona información de la morfología y el tamaño de las partículas de los materiales, así como la cuantificación de los elementos presentes. Esta técnica también permite determinar el tipo de influencia que ejerce sobre los materiales el método de síntesis, para así comprender de cierta manera el comportamiento sobre los mismos.

Para el análisis de los materiales sintetizados, se utilizó un microscopio marca JEOL, modelo JSM-6490 LV, que está equipado con varios detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados para la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y uno de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Este microscopio colecta los rayos X generados por la muestra y realiza diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie del material.

2.2.3 Área superficial (BET)

El área superficial de un semiconductor es una de las propiedades más importantes. El área superficial se considera un factor importante en la fotocatalisis, pues a mayor área hay una mayor adsorción de las moléculas a degradar (Yang *et al.* 2006). La determinación del área superficial de los materiales se llevó a cabo mediante el método BET, que es el mayormente empleado, basándose en el principio de Brunauer Emmett Teller, utilizando un analizador textural NOVA 2000e de la marca Quantachrome Instruments, en el que se

realizó un análisis mediante la fisisorción (adsorción-desorción) de N₂ a 77 K (-196 °C), con un tiempo de degasificación de 1 hora, a 300°C.

2.2.4 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa proporciona información acerca de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales, determinando el tipo de absorción del material dentro del espectro electromagnético, el cual puede estar dentro del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo (Sohrabi & Gharami, 1994).

Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos y líquidos. Para obtener los espectros, se colocó el material en un porta muestras cilíndrico. Las condiciones de operación para el análisis, en función de reflectancia de longitud de onda, fueron en un intervalo de 200 a 700 nm.

2.2.5 Evaluación fotocatalítica de contaminantes orgánicos

En las pruebas de degradación fotocatalítica de las moléculas orgánicas modelo, se utilizó un reactor tipo Batch, de vidrio borosilicato, que consta de dos recipientes cilíndricos. El recipiente exterior tiene una entrada y una salida, permitiendo la recirculación de agua, para mantener una temperatura aproximada de $25\pm 3^{\circ}\text{C}$. En el cilindro interior se colocó la solución que contiene el semiconductor y la sustancia orgánica a degradar, agitando magnéticamente. Como fuente de luz se empleó una lámpara de Xenon de 35 W, 6000 K y 3200 lumen, la cual fue colocada en el interior del reactor. (Figura 2.4)

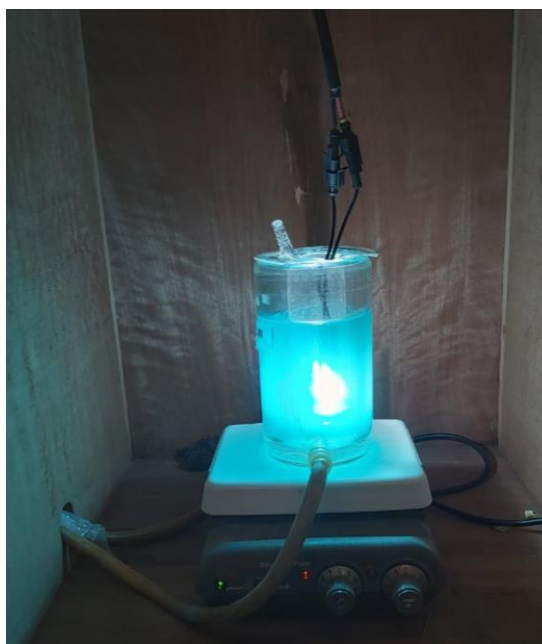


Figura 2.4. Reactor tipo Batch empleado en la evaluación fotocatalítica.

Los polvos obtenidos fueron evaluados en la degradación del colorante Verde Malaquita (MG) y Azul de Metileno (MB) a 10 ppm e Índigo Carmin a 20 ppm. Primero

se evaluó la fotólisis de las moléculas problema, para asegurarse de que los compuestos orgánicos no sufrieran ninguna transformación.

Para las pruebas se utilizaron 180 ml de solución del contaminante y 0.090 g de fotocatalizador; la relación utilizada es 2:1 contaminante: catalizador. La reacción fotocatalítica tiene una duración de 5 horas, con 30 minutos sin luz, donde el reactor se coloca en una plancha con agitación constante.

Se tomaron alícuotas de 10 ml, aproximadamente cada 30 minutos, durante las primeras 2 horas de radiación. Posteriormente el muestreo se realizó cada hora, en las últimas 3 horas de reacción. Una vez terminado el tiempo de reacción, los tubos son pasados a una centrifuga, para separar la solución acuosa del fotocatalizador. El líquido obtenido fue analizado por espectroscopia de UV-Vis y Carbón Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés). Para obtener los espectros de absorción del compuesto orgánico se usaron dos celdas de cuarzo: en una de ellas se agregó agua desionizada, para utilizarla como blanco, mientras que en la otra celda se adicionó la muestra a analizar, con una longitud de onda de 200-700 nm. El análisis se realizó en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer modelo Lambda 35. (Figura 2.5)

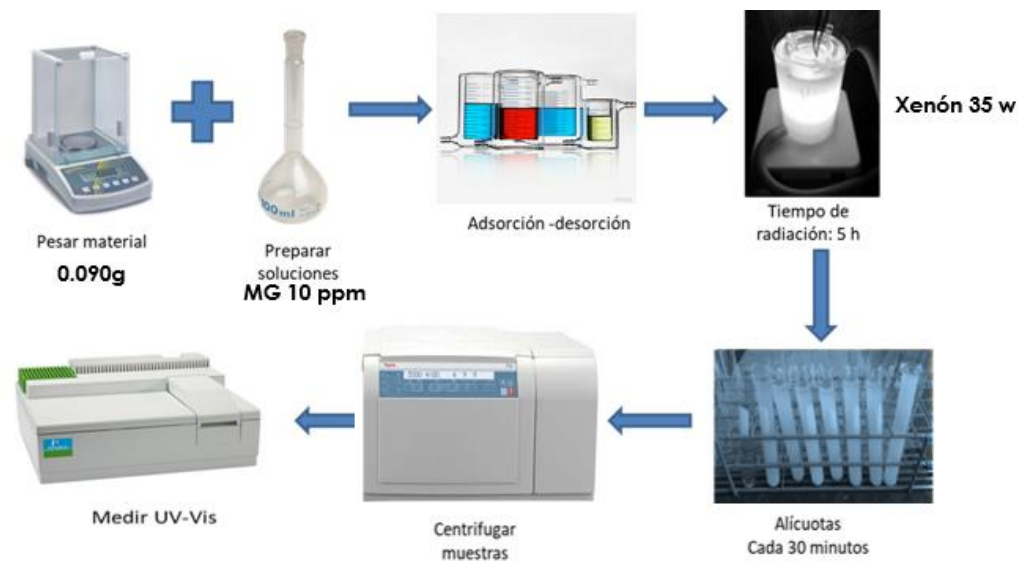


Figura 2.5. Proceso para la evaluación fotocatalítica de contaminantes orgánicos

2.2.6 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) es útil para la caracterización de diferentes compuestos, identificando los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica es sensible a la estructura, ya que refleja las vibraciones características de los grupos de átomos, por lo que se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos (Llacchua-Gary 2021).

Se analizaron los contaminantes antes y después de la reacción, con la finalidad de determinar los grupos funcionales y el comportamiento que presentan. Para este análisis se usó el equipo Thermo Electron Corporation Nicolet 380 FT-IR, irradiando la muestra con luz infrarroja en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y operando en porcentaje de transmitancia (%T). Las condiciones de medición se llevaron a cabo mediante reflectancia atenuada total (ATR, por sus siglas en inglés), con un número de barridos por muestra de 32, un espaciado de 1.929 cm^{-1} y una resolución de 4. Se realizaron extracciones al

producto de reacción en solución con acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), para la obtención del producto.

2.2.7 Determinación del grado de mineralización por análisis de Carbón Orgánico Total (TOC).

Es una técnica empleada para la determinación de la cantidad de carbono que está presente en una muestra líquida de reacción. Esto en función de las especies orgánicas que se encuentran en una solución. En este caso, se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo 5000^a, con el que se midió la cantidad de dióxido de carbono producido al efectuarse la oxidación de la molécula orgánica a degradar. La cuantificación del carbono permite conocer el grado de mineralización alcanzado durante la reacción de fotocátlisis (Hernández-Gordillo *et al.* 2019).

Para el desarrollo de estas pruebas se utilizaron las muestras analizadas en el espectrofotómetro UV-Vis de las reacciones fotocatalíticas. Las condiciones de trabajo del equipo fueron de un flujo de aire de 150 ml/min, con una presión interna de 200 kPa y un volumen mínimo de 8 ml de muestra.

Las muestras en solución se analizaron mediante el equipo TOC; previo a cada medición de las muestras, se lavó el equipo con agua desionizada y soluciones ácidas de HNO_3 (ácido nítrico) y H_3PO_4 (ácido fosfórico) para mantener la concentración de carbono menor que 1 ppm.

2.3 Bioensayos con camarón salino

2.3.1 Eclosión

Los huevos de *Artemia salina* fueron adquiridos con un distribuidor local y el proceso llevado a cabo fue el siguiente: en primer lugar, los quistes fueron hidratados durante dos horas en agua destilada; a continuación, se enjuagaron vigorosamente en agua marina artificial obtenida a partir de sal marca Instant Ocean y se depositaron en recipientes cilíndricos de eclosión de 10 litros de capacidad, manteniéndose en aeración constante. Los nauplios se mantuvieron por un periodo de 24 a 48 horas donde, las condiciones fueron de $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ de temperatura y fotoperiodo de 16 horas luz/8 horas oscuridad, con la salinidad del agua en 35 mg/L. (Sorgeloos *et al.* 1986). La etapa de adulto fue alcanzada aproximadamente en 20 a 30 días y después de este tiempo, se obtuvieron organismos de *Artemia salina* de 1 a 2 cm de largo.

Para las pruebas con adultos las larvas que no se utilizaron se mantuvieron en crecimiento durante aproximadamente un mes y medio, donde las condiciones se mantuvieron estables, con el fin de alentar el crecimiento de los organismos.

La alimentación con alga espirulina natural, adquirida de forma comercial, se realizó cada 48 horas, durante todo el proceso de cultivo, manteniendo la pecera con oxigenación, para lograr el crecimiento de los organismos. Los ejemplares fueron expuestos al material titanato de níquel y a contaminantes orgánicos (verde malaquita, azul de metileno) en la etapa de larva y adulto. Además se estableció un grupo de control, con tres repeticiones cada uno, constando de 10 organismos.

2.3.2 Identificación

La identificación de *Artemia salina* se llevó a cabo con organismos en la etapa adulto, mediante claves taxonómicas (De Grave 2009). Aproximadamente 45 días después de encubar las larvas, los organismos machos y hembras fueron sacrificados en alcohol al 70% y posteriormente observados en un estereomicroscopio marca Leica modelo Ez4 (Figura 2.6), para analizar las diferencias morfológicas que presentan. Posteriormente, los organismos fueron fijados con alcohol etílico al 96% y depositados en frascos donde además fueron identificados mediante etiquetas.



Figura 2.6. Estereomicroscopio marca Leica modelo Ez4 utilizado para la identificación taxonómica de los organismos.

2.3.3 Prueba de toxicidad

En los experimentos preliminares de toxicidad, los ensayos fueron realizados con el fin de determinar los valores de concentración letal mínima (DLmin) y concentración

letal máxima (DL_{max}). En la prueba de toxicidad, los nauplios no fueron expuestos a los contaminantes en una edad fija; en cambio, se estableció un estado de desarrollo determinado, con el fin de evitar las diferencias fisiológicas de los primeros estadios de desarrollo de *Artemia salina*, que, a su vez, podrían enmascarar las diferencias de sensibilidad en las distintas poblaciones de nauplios.

El experimento se llevó a cabo en recipientes de 250 ml, con tres repeticiones cada prueba. Se trabajó con seis concentraciones del catalizador y un grupo de control. El medio consistía en agua marina artificial, donde los contaminantes (verde malaquita, azul de metileno) fueron agregados en la solución. Para determinar el nivel de concentraciones de las pruebas de toxicidad aguda en cada una de las poblaciones, se realizaron pruebas de tanteo con las siguientes concentraciones de catalizador: 0, 1, 2, 3, 5, 10 y 20 mg/l.

A continuación, se situaron 10 nauplios con la ayuda de una pequeña pipeta de plástico alargada, que aseguraba que, al depositar los nauplios, no se añadiera más volumen del que pudieran diluir las soluciones. Por último, se incubaron a 25°C, con un fotoperiodo de 12 horas luz/12 horas oscuridad donde no se suministró alimento alguno. Tras 96 horas de incubación, se contaron los individuos muertos donde el “criterio de muerte” fue la inmovilidad. Los animales fueron observados al estereomicroscopio, considerándolos muertos si no había movimiento de los apéndices ni del tracto digestivo. Los valores fueron calculados para cada uno de los tiempos de exposición.

Para las pruebas en organismos adultos, el método es el mismo y las concentraciones utilizadas fueron, 10, 20, 30, 50, 100 y 150 mg/L y un grupo control; observando la mortalidad que presentaron los organismos, expuestos a diversas concentraciones.

2.3.4 Análisis estadístico

Al determinar la mortalidad de las larvas luego de los diferentes tratamientos, fue realizada una base de datos en Microsoft Excel para el análisis estadístico. Se calculó el promedio de mortalidades para cada concentración y el porcentaje de mortalidad respectivo. Posteriormente, con la información obtenida de la prueba de toxicidad, se realizó un análisis Probit para obtener el DL50, así como DLmin y DLmax del experimento con el software SPSS 25.

A continuación, se realizó un análisis en el software Minitab 15 donde se obtuvo un ANOVA de la base de datos. Se analizó el R de los muestreos, se llevó a cabo la gráfica de Tukey que tiene como fin comparar las medias individuales provenientes de un análisis de varianza de varias muestras sometidas a tratamientos distintos. Otros análisis complementarios que fueron realizados consistieron en una gráfica de probabilidad normal, gráfica de residuos vs ajuste, y residuo vs observación, con el fin de corroborar el supuesto y la hipótesis.

CAPÍTULO III

RESULTADOS y DISCUSIONES

Se presenta el análisis de los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización del Titanato de Níquel obtenido mediante el método de Pechini (1967) y Pechini modificado con microondas y ultrasonido, empleando diversas técnicas de caracterización tales como: Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Área superficial (BET), Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) y Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) con la finalidad de determinar las características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas del material. También se discuten los resultados de sus propiedades fotocatalíticas, en la degradación de los colorantes, Verde Malaquita (MG), Azul de Metileno (MB) e Índigo Carmín (IC). Además, se presentan los resultados del índice de toxicidad en el bioensayo *Artemia salina*. En la figura 3.1 se presenta un esquema del método empleado en la obtención de los materiales objeto de estudio.

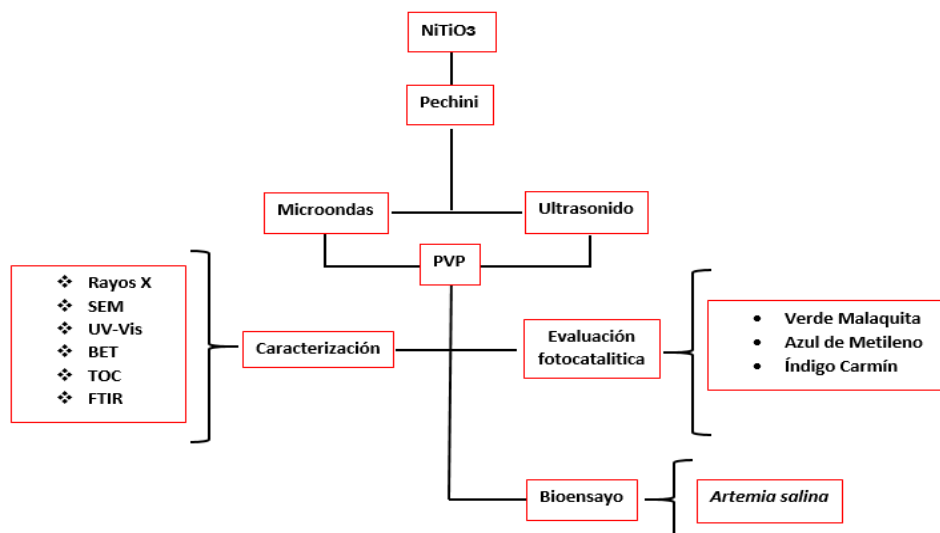


Figura 3.1 Esquema del método utilizado en la síntesis, caracterización y evaluación del NiTiO₃

3.1 Difracción de Rayos-X (DRX) en polvos

3.1.1 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini y Pechini asistido por Microondas

Los polvos sintetizados mediante el método de Pechini y Pechini asistido por microondas y calcinados a 300, 500 y 600°C por 2 horas, fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de Rayos X, con la finalidad de confirmar las fases presentes. Los patrones DRX obtenidos se presentan en la figura 3.2a, que corresponde al difractograma obtenido del polvo sintetizado por Pechini. De acuerdo con la imagen, se puede mencionar que se presentan las dos reflexiones características del titanato de níquel, en ángulos $2\theta = 33^\circ$ y 35° , de acuerdo con el No. de tarjeta JCPDS 00-033-0960.

Por la intensidad de las reflexiones, se puede suponer que es un material muy cristalino. Otras reflexiones de menor intensidad se presentan en los ángulos $2\theta = 24^\circ$, 41° , 50° y 55° ; por lo que podemos confirmar la presencia de la fase de interés, coincidiendo con lo reportado por Ruiz-Preciado *et al.* (2015). Además, se logran apreciar pequeños picos en los ángulos $2\theta = 40^\circ$, 50° y 54° . Estas reflexiones se han atribuido al óxido de níquel, de acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-089-3080.

En la figura 3.2b, se presenta el difractograma obtenido de la síntesis del NiTiO_3 , sintetizado por el método de Pechini asistido por microondas. De acuerdo con la imagen, se puede decir que presenta todas las reflexiones características del Titanato de Níquel. Al comparar ambos difractogramas se puede observar que no se presentan diferencias significativas. Sin embargo, se puede apreciar que las reflexiones del óxido de Níquel son menores cuando el material es asistido por microondas, en comparación con el material obtenido por Pechini. Por esto se puede suponer que, la fase más pura se obtiene asistido por microondas.

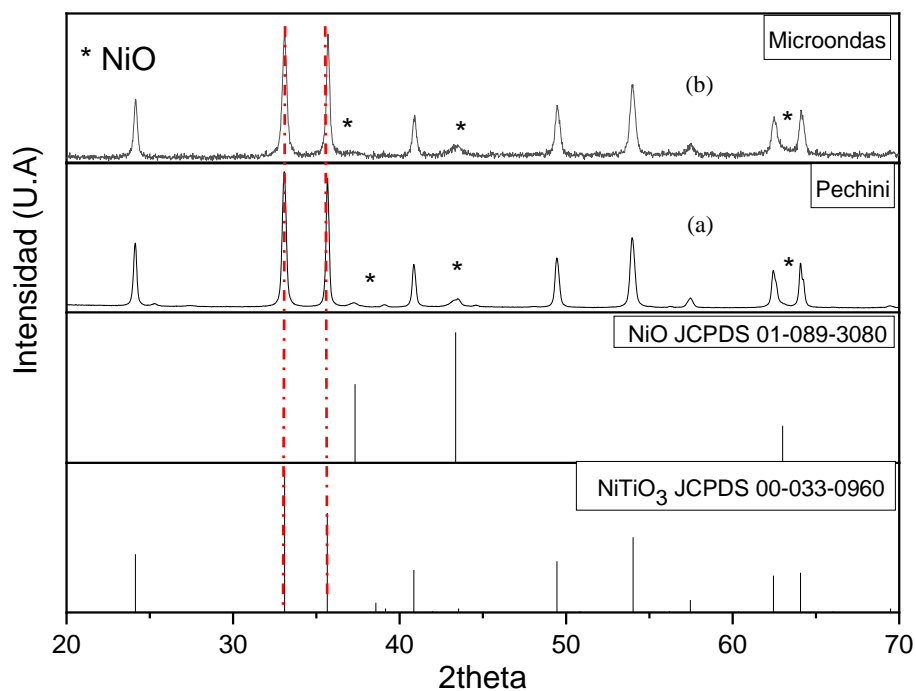


Figura 3.2. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a) y Microondas (b)

3.1.2 Síntesis de NiTiO₃ por el método de Pechini asistido por Ultrasonido

El Titanato de Níquel también fue sintetizado por Pechini asistido por Ultrasonido, con la finalidad de observar la influencia de la potencia en la obtención del polvo. Para ello se usaron dos valores de potencia, a 100 y a 150 W.

Se presentan los difractogramas obtenidos por Pechini (Figura 3.3a) y Pechini asistido por Ultrasonido a 100W (Figura 3.3b) y 150 W (Figura 3.3c). Como se observa en la imagen, se logró obtener la fase pura del Titanato de Níquel a 100W (b); podemos mencionar que, todas las reflexiones, características del Titanato de Níquel coinciden con el patrón de referencia. En cuanto a la intensidad de las reflexiones se logra apreciar que, ligeramente son menos intensas las correspondientes a las asistidas por ultra sonido, esto puede ser indicio de polvos menos cristalinos. En lo que corresponde al ancho de las reflexiones, éstas disminuyen ligeramente, en comparación con Pechini.

Al aumentar la intensidad del Ultrasonido a 150W (Figura 3.3c), se observa que las reflexiones características del óxido de Níquel desaparecen casi en su totalidad, a diferencia del material obtenido por Pechini, por lo que se puede concluir que, la fase pura del Titanato de Níquel se ve favorecida al utilizar los métodos asistidos; en este caso, el ultra sonido.

Con respecto a la potencia, se puede decir que al incrementar la potencia se ve favorecida la cristalinidad del material, así como una disminución de la presencia del óxido de Níquel.

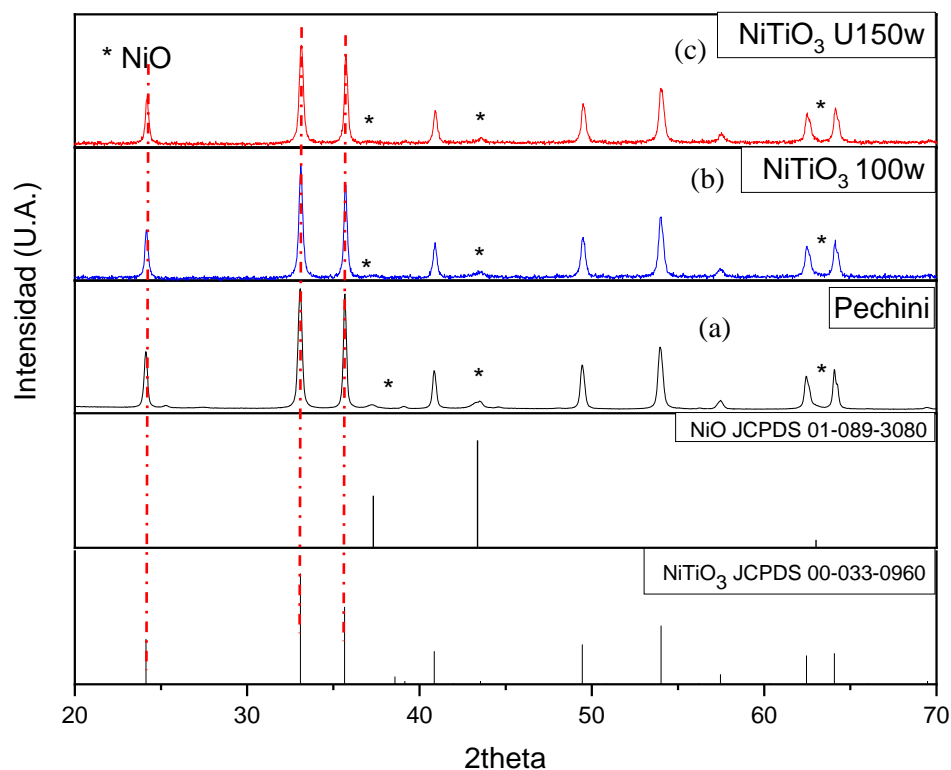


Figura 3.3. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Ultrasonido 100W (b) y Ultrasonido 150W (c).

3.1.3 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini y asistido por Microondas, Ultrasonido con adición de PVP.

Con la finalidad de propiciar un cambio en la morfología del material, se agregó PVP a los materiales obtenidos, tanto por Pechini como en los asistidos por microondas y por ultrasonido.

En la Figura 3.4 se presentan los difractogramas obtenidos, en donde se puede observar que en el polvo sintetizado por Pechini (a), se logran apreciar los picos característicos del NiTiO_3 en menor intensidad; sin embargo, las reflexiones propias del óxido de Níquel se incrementan, ubicadas en los ángulos $2\theta = 36^\circ$, 43° y 63° . También se puede observar que sus reflexiones son ligeramente más anchas. Esto puede ser un indicador de un menor tamaño de partícula.

En cuanto al polvo asistido por Microondas (Figura 3.4b), no se logra observar un cambio significativo con la adición del PVP. Se obtiene la fase de interés, coincidiendo con todas las reflexiones; sin embargo, el ángulo $2\theta = 33^\circ$ presenta mayor intensidad a comparación del ángulo $2\theta = 35^\circ$, como se aprecia en la tarjeta JCPDS 00-033-0960, además de observar una menor anchura en estas reflexiones, comparado con el material de Pechini PVP (a), en cuanto a la presencia de óxido de níquel, se logra apreciar una ligera disminución en comparación con Pechini.

En el difractograma de Ultrasonido 100W con adición de PVP (Figura 3.4c), se logra observar un ligero incremento en las reflexiones del material, en particular en los ángulos $2\theta = 33^\circ$ y 35° . Además, se puede observar que las reflexiones asociadas al óxido de níquel son menores en comparación con el material de Pechini PVP (Figura 3.4a).

Al aumentar la intensidad a 150W con adición de PVP (Figura 3.4d), el efecto que se logra apreciar en el difractograma es en la disminución de las reflexiones del óxido de níquel JCPDS 01-089-3080 en los ángulos $2\theta = 37^\circ$ y 44° como se observan en la figura 3.4. Además, el ancho de las reflexiones del material, en comparación con el material obtenido por Pechini, se presenta en menor proporción.

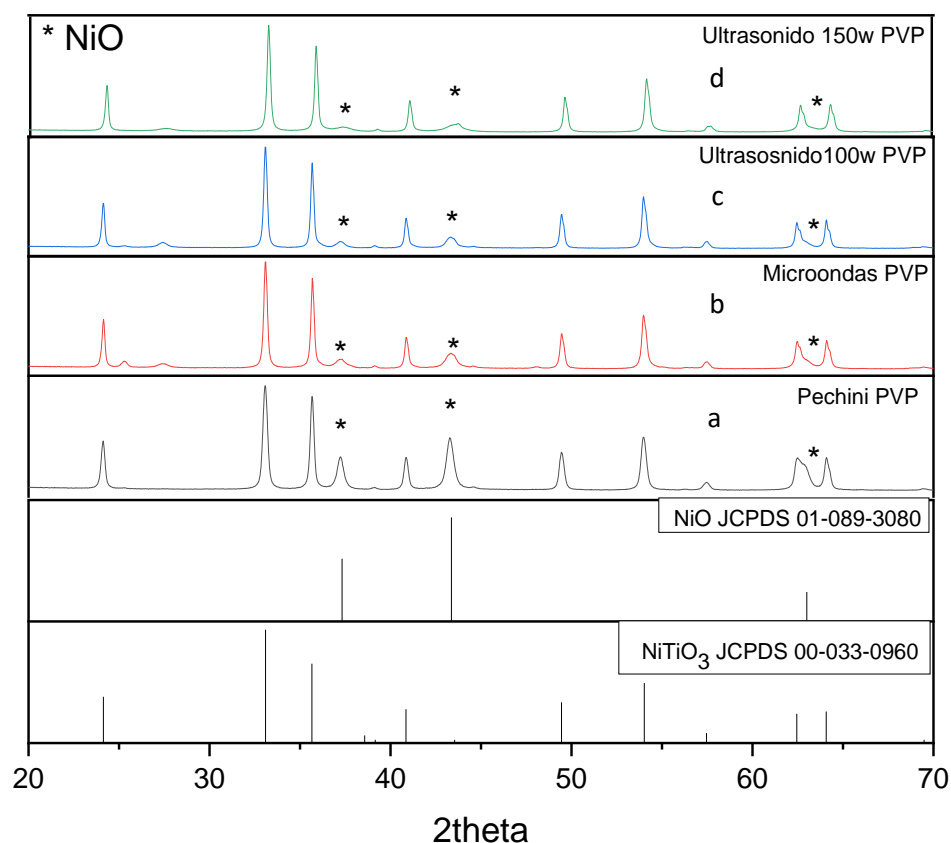


Figura 3.4. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini PVP (a), Microondas (b), Ultrasonido 100W PVP(c) y Ultrasonido 150W (d).

En resumen, se puede comentar que el empleo del ultrasonido en la síntesis del material al utilizar PVP benefició la pureza del catalizador. Este resultado es interesante, ya que, algunos autores mencionan que el óxido de níquel influye en las propiedades fotocatalíticas.

Zhou & Soo Kang (2006) mencionan que NiTiO_3 se formó a 900°C y la presencia de NiO no favorece a la actividad del material, además se ve reflejado en la absorbancia del material, por lo que estos materiales serán evaluados en la degradación de contaminantes, para tratar de elucidar el efecto no, solamente de la fase pura, sino también la presencia del óxido de Níquel, así como, los métodos empleados.

Se muestra en la figura 3.5c, el difractograma obtenido por ultra sonido a 150 W de potencia, con la adición de PVP. Al comparar los dos difractogramas, bajo las mismas condiciones, pero sin PVP, se logra apreciar que la intensidad de las reflexiones se incrementa ligeramente al adicionar PVP.

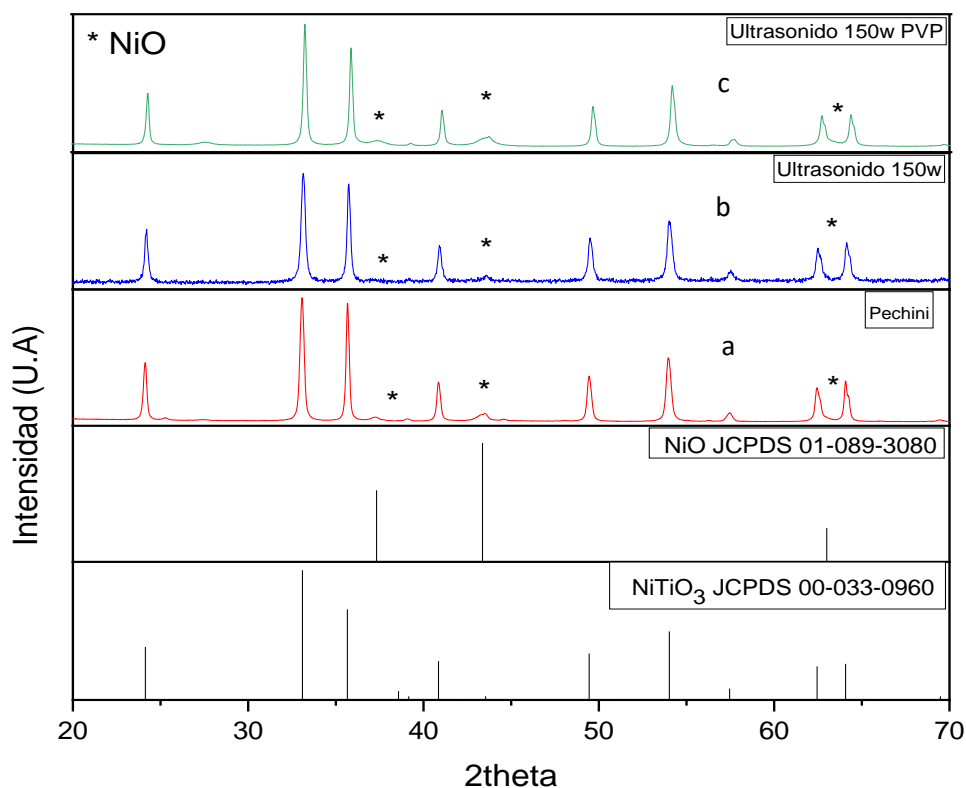


Figura 3.5. Difractograma del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Ultrasonido 150W (b) y Ultrasonido 150W PVP (c)

3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

3.2.1 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini y asistido por Microondas

Con la finalidad de observar la forma en que los métodos utilizados en la síntesis del titanato de Níquel influyen en su morfología, todos los polvos fueron evaluados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

En la figura 3.6 se presentan las micrografías obtenidas del titanato de níquel sintetizado por Pechini (a, b c) y Pechini asistido por microondas (d, e, f). En las micrografías obtenidas por el método Pechini (a, b, c), se pueden observar partículas con morfologías heterogéneas y aglomeradas con tamaño arriba de 5 micras, donde las partículas son irregulares y no presentan forma definida.

En la figura 3.6 (d, e, f) se presentan las micrografías obtenidas del análisis del titanato de Níquel sintetizado por Pechini, asistido por microondas, donde es posible observar las partículas del material, en aumentos de 5,000, 10,000 y 20,000x. Su morfología es irregular y con tamaños de partícula, con valores por encima de 5 micras, se puede observar cómo las partículas se ven más limpias, y no se muestran aglomeradas al ser asistidas por microondas.

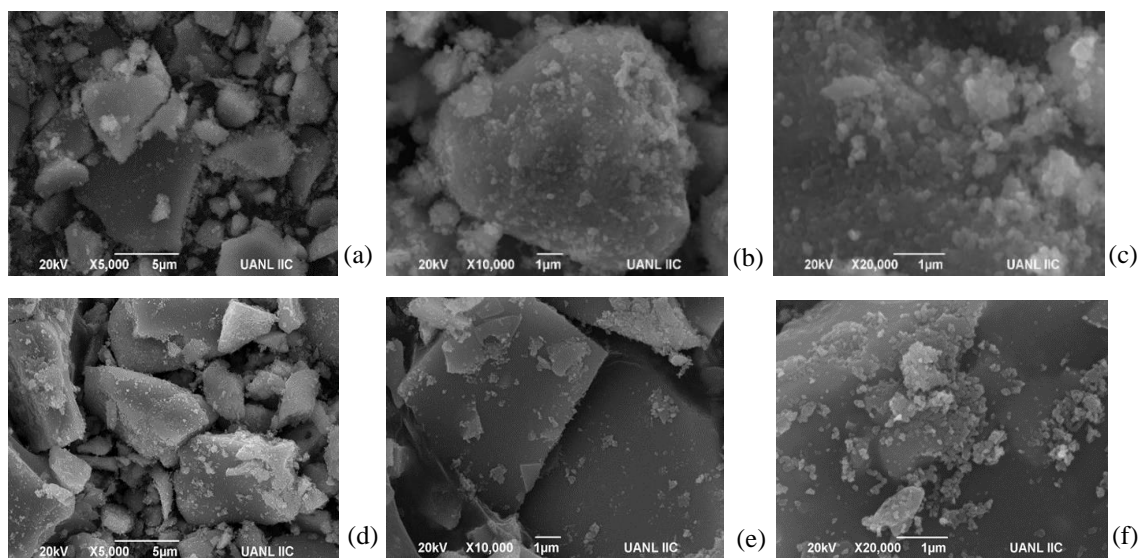


Figura 3.6. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a, b, c) y Microondas (d, e, f).

3.2.2 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini y asistido por Ultrasonido

De igual manera, el titanato de Níquel sintetizado por Pechini y asistido por ultrasonido, empleando dos potencias de 100 y 150 W, fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido.

En la figura 3.7a, b, c se presentan las micrografías obtenidas a 100W de potencia. En la imagen es posible observar que las partículas del material no presentan tanta aglomeración, esto debido posiblemente al efecto de la cavitación causada por la sonda, ayudando a dispersar las partículas y controlar la morfología, como lo mencionan Thangaraj *et al.* (2017).

Al aumentar la potencia en el Ultrasonido a 150W, no se logró apreciar un cambio significativo en la morfología del material, comparado con el de 100W, (Figura 3.7 d, e, f), en cuanto al tamaño de partícula, son por encima de las 5 micras, como se observa en las imágenes.

Al comparar estas imágenes con las obtenidas por Pechini (Figura 3.7g, h, i), se puede observar que las morfologías que presentan los polvos obtenidos por ultrasonido experimentan una disminución en su tamaño.

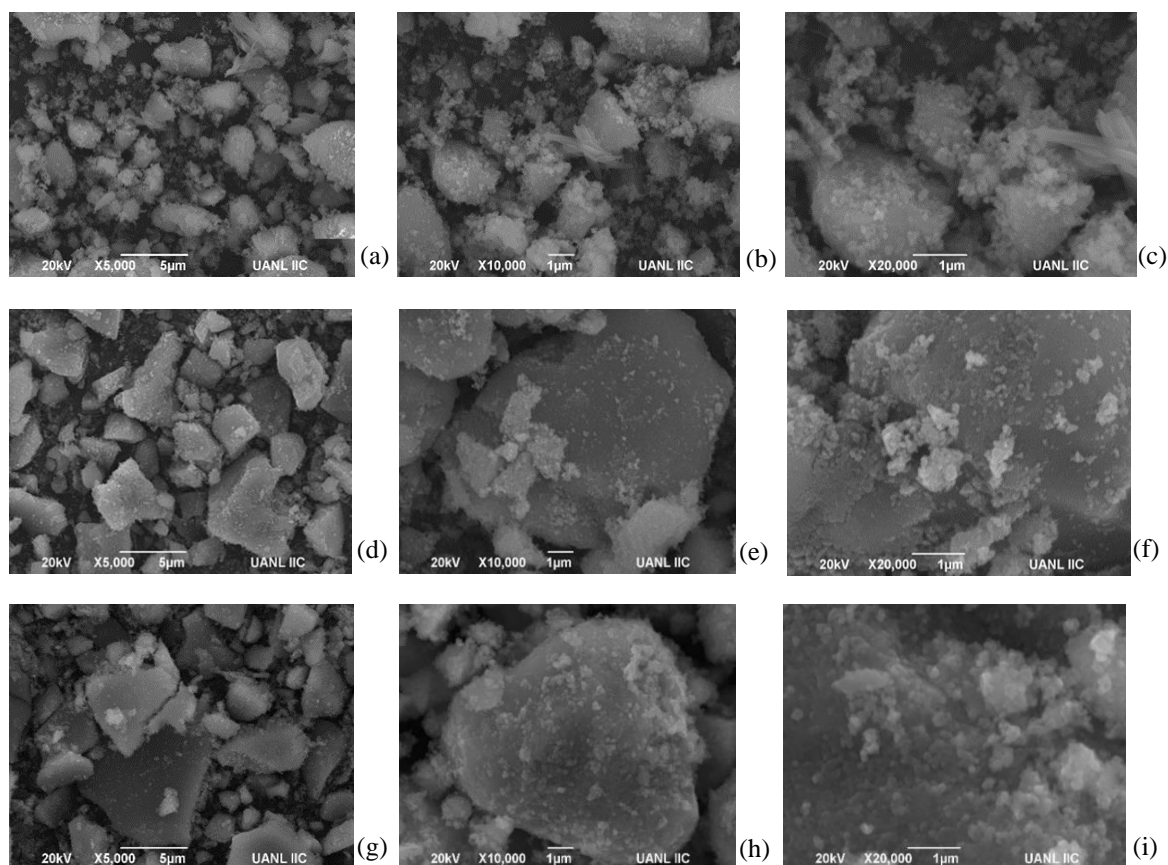


Figura 3.7. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Ultrasonido 100W (a, b, c), Ultrasonido 150W (d, e, f) y Pechini (g, h, i).

3.2.3 Síntesis de NiTiO_3 por el método de Pechini y asistido por Microondas, Ultrasonido con adición de PVP.

Con el fin de modificar la morfología de los polvos sintetizados, se les agregó PVP. De acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.2.2, en la adicción de PVP. En la Fig. 3.8 (a, b, c) se presentan las imágenes obtenidas por el método Pechini PVP, de

acuerdo con la imagen podemos comentar que sus partículas no tienen forma definida. En cuanto al tamaño de sus partículas, se logra apreciar una ligera disminución.

Al ser asistido por Microondas PVP figura 3.8 (D, E, F), se logró observar que el tamaño de las partículas es menor, comparado con el Pechini. Con respecto a su morfología, se puede apreciar una tendencia de formación de esferas, coincidiendo con lo que reporta Tomboc et al. (2017). Ellos mencionan que el PVP actúa como un agente moldeador.

En la Figura 3.8(g,h i) se presentan las imágenes obtenidas del titanato de Níquel asistido por ultra sonido, a 100W de potencia y con adición de PVP, donde se aprecia una tendencia para la formación de esferas en el material. El tamaño que presentan debido a la cavitación se presenta por debajo de 5 micras y por encima de 1 micra. Se puede observar que sus partículas no se encuentran aglomeradas.

Al incrementar la intensidad de la potencia a 150w, como se muestra en la figura 3.8 (j, k, l), se logra apreciar en su morfología, una tendencia mayor para la formación de esferas en el material. El tamaño que presentan las partículas debido a la cavitación presenta alrededor de 1 micra.

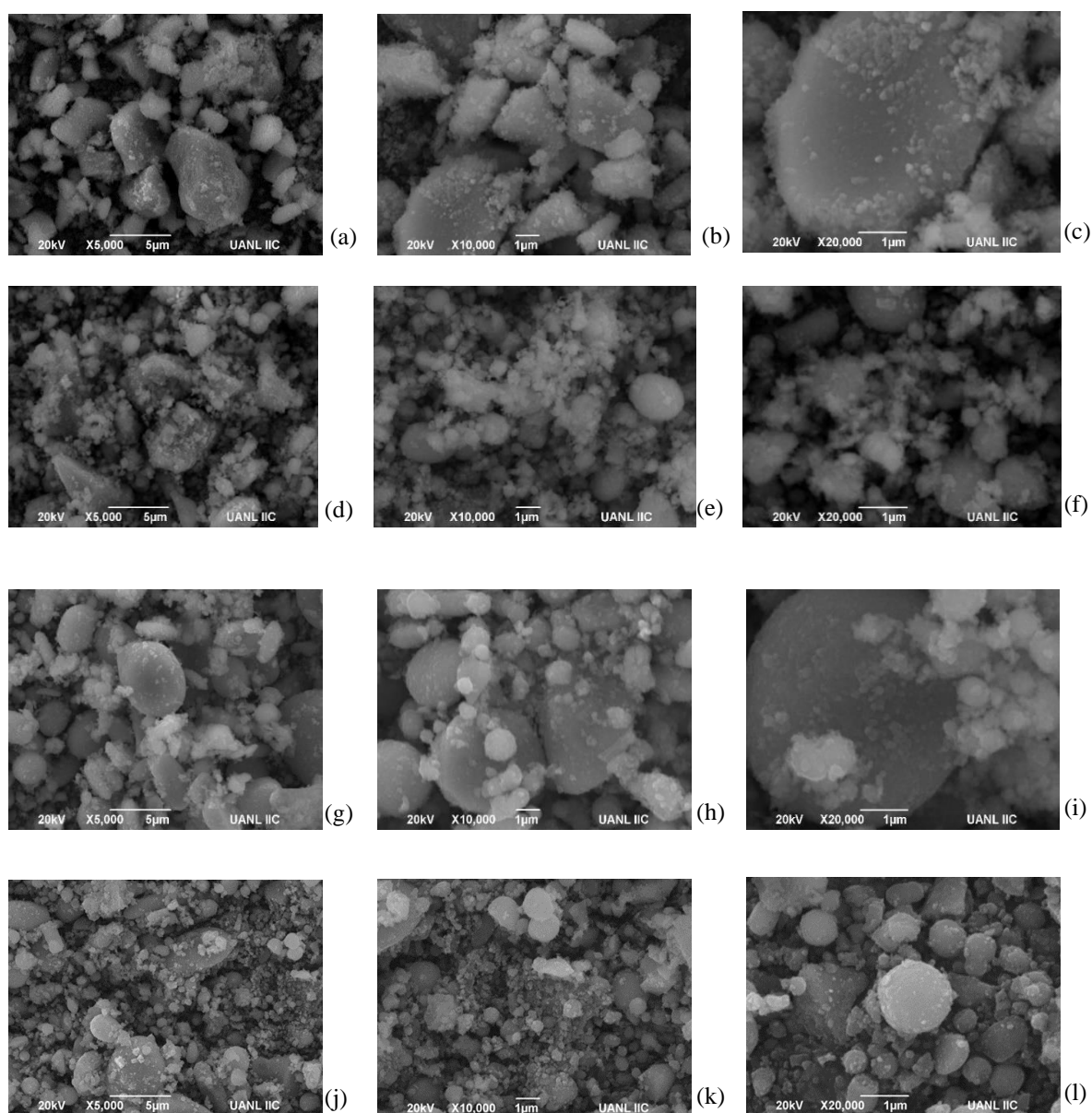


Figura 3.8. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini PVP (a, b, c), Microondas PVP (d, e, f), Ultrasonido 100W (g, h, i) y Ultrasonido 150W (j, k, l).

De acuerdo con las imágenes observadas en el SEM, se puede mencionar que tanto el método asistido como la adición de PVP influyen en la morfología de los materiales, tal como se aprecia en la figura 3.9. A manera de resumen, se puede comentar que el material obtenido por Pechini, la morfología que presenta es irregular y con tamaños de

partícula grandes (Figura 3.9a), en comparación con el material obtenido por Microondas PVP (Figura 3.9b) y en la Figura 3.9c se muestra un cambio evidente, al ser asistido por Ultrasonido 150W PVP, donde se logra observar en la mayoría de sus partículas la formación de esferas, además de la disminución del tamaño, en comparación con la muestra de Pechini, donde la morfología es variable y, además, el tamaño está por encima de 5 micras. Se observa claramente cómo el PVP es un agente moldeador, ya que al agregarlo al material asistido por Microondas la morfología de este material se ve modificada y se logra observar cómo empiezan a formar esferas, aunque no en su mayoría.

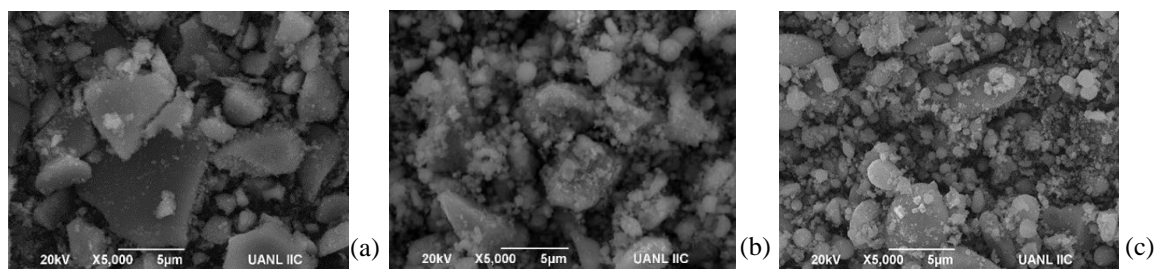


Figura 3.9. Micrografía del Titanato de Níquel, obtenido por Pechini (a), Microondas PVP (b) y Ultrasonido 150W PVP (c).

3.3 Área superficial (BET)

Se evaluó el área superficial de todos los polvos sintetizados. Los valores obtenidos fueron entre 15 y 27 m²/g, siendo la muestra sintetizada por Pechini asistida por microondas la que presentó mayor área superficial, con 27 m²/g (Tabla 3.1). Estos valores confirman lo observado por DRX, donde los difractogramas presentan altas reflexiones de alta intensidad, característico de los materiales cristalinos.

Es importante mencionar que en los materiales sintetizados por Pechini y Pechini asistido por microondas no hay diferencia significativa en los valores de área superficial.

Mencionan Yang *et al.* (2006) que el área superficial se considera un factor importante en la fotocatalisis, pues a mayor área hay una mayor adsorción de las moléculas a degradar.

Con lo que respecta a la influencia del PVP en estos materiales, al parecer no influyó en el área superficial, sólo en el caso del material sintetizado por Pechini se observa un ligero incremento y esto se pudo evidenciar en DRX, donde se observaron reflexiones ligeramente más anchas con la adición del PVP. Con respecto a los demás materiales, no presentaron cambios significativos en el valor de área superficial, coincidiendo con lo observado por DRX; materiales cristalinos y por SEM partículas grandes de los materiales, aunque en el área superficial no se observó cambio alguno.

Tabla 3.1 Resultados de área superficial del Titanato de Níquel sintetizado por diversos métodos.

<i>Material</i>	<i>BET</i>	<i>Material</i>	<i>BET</i>
Pechini	17 m ² /g	Pechini PVP	21 m ² /g
Microondas	27 m ² /g	Microondas PVP	21 m ² /g
Ultrasonido 100W	15 m ² /g	Ultrasonido 100W PVP	14 m ² /g
Ultrasonido 150W	19 m ² /g	Ultrasonido 150W PVP	20 m ² /g

3.4 Espectroscopía de ultravioleta-visible (EG)

Los valores de ancho de banda de los materiales sintetizados fueron obtenidos mediante la técnica de UV-Vis. Al observar los resultados obtenidos en la tabla 3.2, se puede mencionar que no hubo variación en el valor de ancho de banda, siendo de 2.2eV; confirmando lo reportado por Ruiz-Preciado *et al.* (2015) y, por lo tanto, activos en la región del visible. Por eso se puede afirmar que el método obtenido no influye en esta propiedad.

Tabla 3.2 Resultados de E_g del Titanato de Níquel.

<i>Material</i>	<i>E_g</i>	<i>Material</i>	<i>E_g</i>
Pechini	2.2Eg	Pechini PVP	2.2Eg
Microondas	2.2Eg	Microondas PVP	2.2Eg
Ultrasonido 100W	2.2Eg	Ultrasonido 100W PVP	2.2Eg
Ultrasonido 150W	2.2Eg	Ultrasonido 150W PVP	2.2Eg

3.5 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, utilizando el NiTiO_3 Pechini asistido por Microondas y Ultrasonido a 100W y 150W.

La evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados se realizó siguiendo el procedimiento presentado en la sección 2.3.5, utilizando como moléculas modelo tres colorantes.

3.5.1 Colorante verde Malaquita 10ppm

En la figura 3.10 se presentan los resultados de las pruebas fotocatalíticas de los materiales sintetizados por Pechini, asistido por Microondas y Ultrasonido. Este contaminante presenta una fotólisis de 20%. Para el cálculo de la cinética, fue considerado como reacción de primer orden. Así es posible mencionar que el polvo obtenido por el método Pechini presenta un porcentaje de degradación del 60%. Muy semejante fue el resultado obtenido por Ultrasonido 150w, que fue del 64% de degradación. Las pruebas se repitieron dos veces, para confirmar su reproducibilidad. La menor degradación se obtuvo con el material sintetizado con Ultrasonido 100w, con un 38%. (Arsalani y col., 2020) presentan resultados similares para el colorante verde Malaquita, con ZnO /nanotubos de carbono.

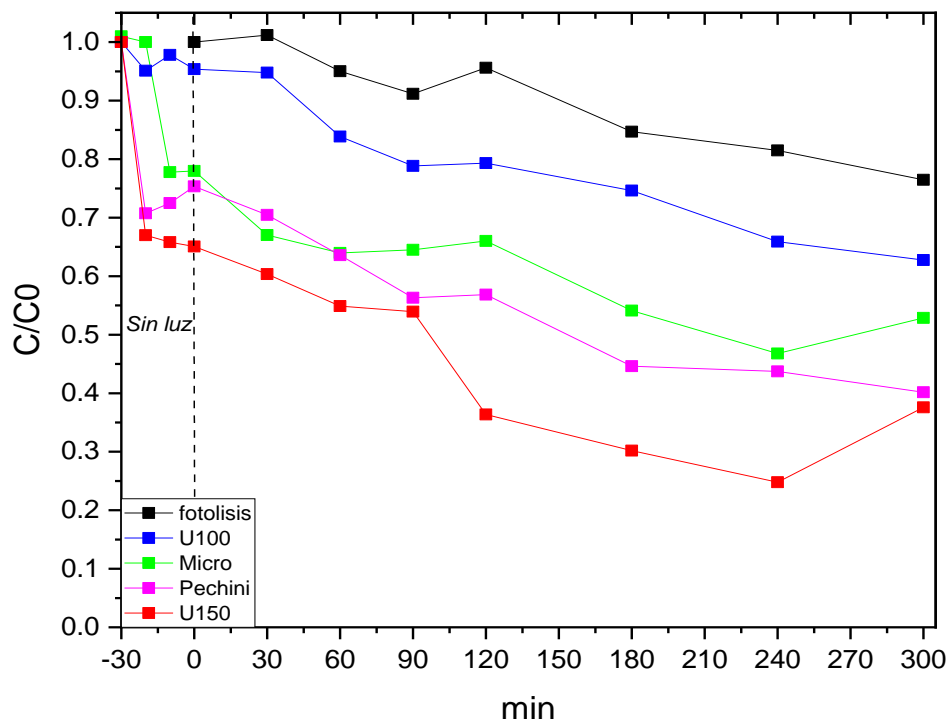


Figura 3.10. Pruebas fotocatalíticas realizadas en Verde Malaquita a 10ppm.

3.5.2 Colorante azul de Metileno 10ppm

Los materiales obtenidos por Pechini asistido por Microondas y Ultrasonido a 100W y 150W fueron evaluados en la degradación del colorante azul de Metileno (MB). El comportamiento de los cuatro materiales sintetizados presenta la misma tendencia al degradar el colorante en porcentajes que van de 55% a 67 %, como se puede apreciar en la figura 3.11, siendo el polvo sintetizado por Pechini y ultrasonido a 100W el que presenta mayor degradación que en ultrasonido a 150W y el asistido por Microondas, siendo este último el que menor porcentaje de degradación presenta.

Por eso se puede inferir que la alta cristalinidad de los materiales es la que influye en este comportamiento; sin embargo, este resultado se puede considerar como bueno

tomando en cuenta que el azul de Metileno es considerado un colorante muy recalcitrante.

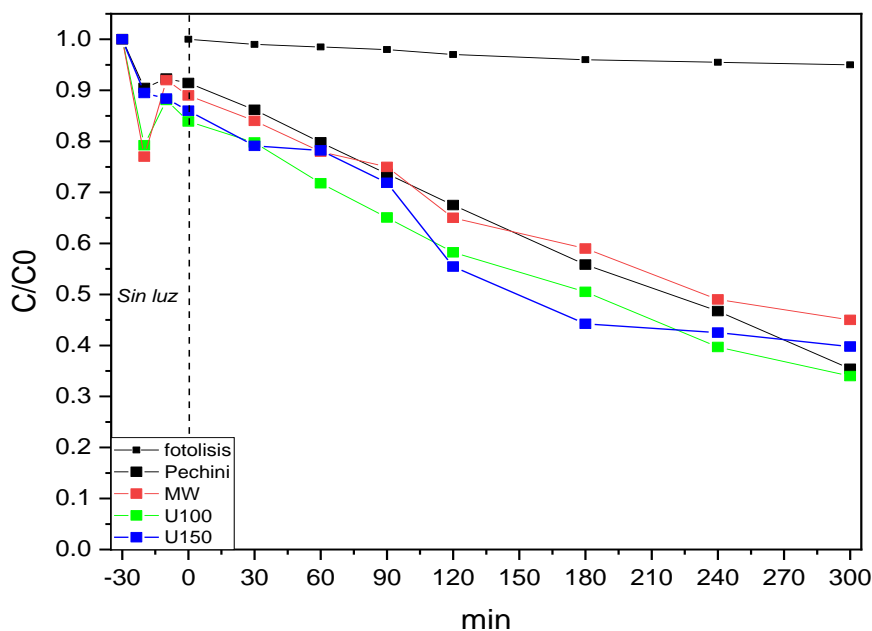


Figura 3.11. Pruebas fotocatalíticas realizadas en azul de Metileno a 10ppm.

3.6 Degradación fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, utilizando el NiTiO_3 Pechini asistido por Microondas y Ultrasonido a 100W y 150W, con adición de PVP

3.6.1 Colorante verde Malaquita 10ppm

En la figura 3.12 se presentan los resultados obtenidos y la fotólisis. Como se puede observar, se logra incrementar el porcentaje de degradación de la molécula problema, manteniendo la misma tendencia, en cuanto al porcentaje de degradación que los polvos sin PVP; es decir, $150 > \text{Pechini} > \text{MW} > \text{U100}$. El material asistido por Ultrasonido 150, presenta una menor presencia de óxido de níquel, como se puede observar en el difractograma. Esto se debe al método por el cual es sintetizado el material.

La muestra obtenida por ultrasonido 150W con la adición de PVP logró degradar 80% de la molécula problema, incrementando un 25% al mismo material sin PVP (Fig.3.12) y es 16 % mayor que el de Pechini PVP, el cual presenta 64% de degradación. En este compuesto sólo se incrementó un 6.6% al material sin PVP.

En el caso del polvo sintetizado por ultrasonido con una potencia de 100W y PVP, logró degradar 52% la molécula problema, incrementando un 36% su actividad, comparándolo con el material sin PVP, siendo de 38%, por lo que se puede mencionar que la adición de PVP es favorable, pues además de presentar una morfología definida, presenta una tendencia de esferas, en comparación con los materiales que no contienen PVP.

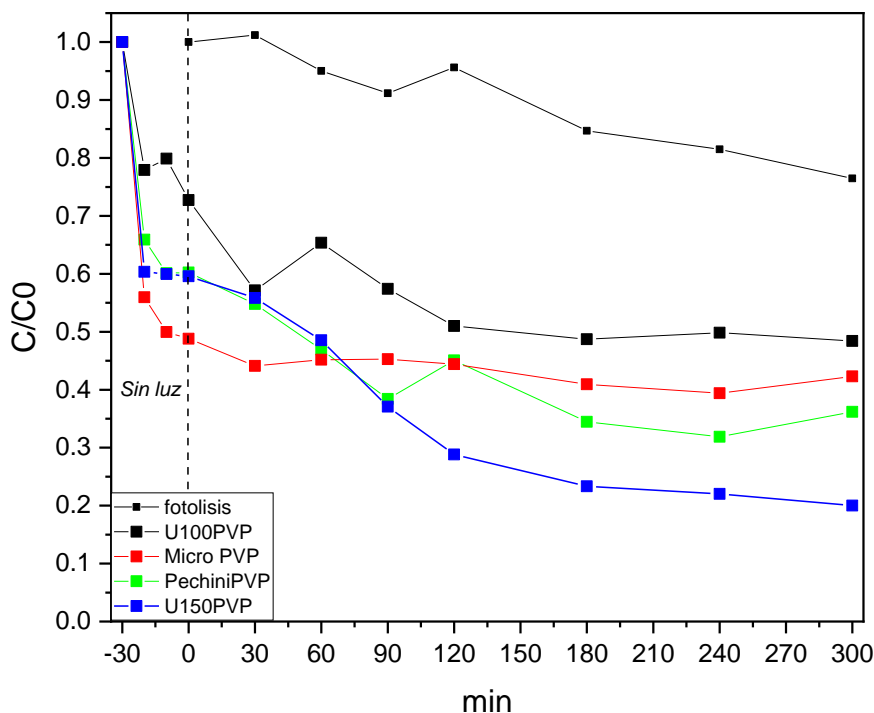


Figura 3.12. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en verde Malaquita a 10ppm.

En la figura 3.13 se presenta el espectro de Uv del catalizador que presentó mayor porcentaje de degradación, el de Ultrasonido 150W PVP. Como se observa en la imagen, el espectro presenta un pico de máxima observancia a 617 nm, el cuál disminuyó rápidamente su intensidad en el tiempo sin luz, lo cual es indicativo de una absorción del colorante en el catalizador. Este pico de máxima absorbancia, situado a 617nm continúa disminuyendo durante el tiempo de reacción, lo cual es indicativo de una degradación. Zhou y col (2013) mencionan la descomposición del grupo cromóforo, lo que indica la destrucción de la molécula o la posible reacción de descomposición del grupo cromóforo. También se logra apreciar un ligero desplazamiento en el pico de mayor absorbancia hacia longitudes menores. Esto se asocia con un efecto hipsocrómico. Además se observó un nuevo pico de absorbancia, aproximadamente a 360 nm; los picos a 425 y 315 nm han disminuido; esto indica la posible destrucción o modificación de la molécula. A la altura de 250nm, las bandas, a medida que se toman las muestras, van en aumento. Esto se debe al desdoblamiento de la molécula de verde Malaquita. Ju et al. (2008).

Ju *et al.* (2008) mencionan el posible mecanismo de degradación de MG, describiendo cinco procesos: 1) el proceso de N-desmetilación, 2) los productos del radical hidroxilo, 3) la descomposición de los cromóforos, 4) la destrucción del intermediario de estructura conjugada, 5) la eliminación del benceno y una reacción de anillo abierto.

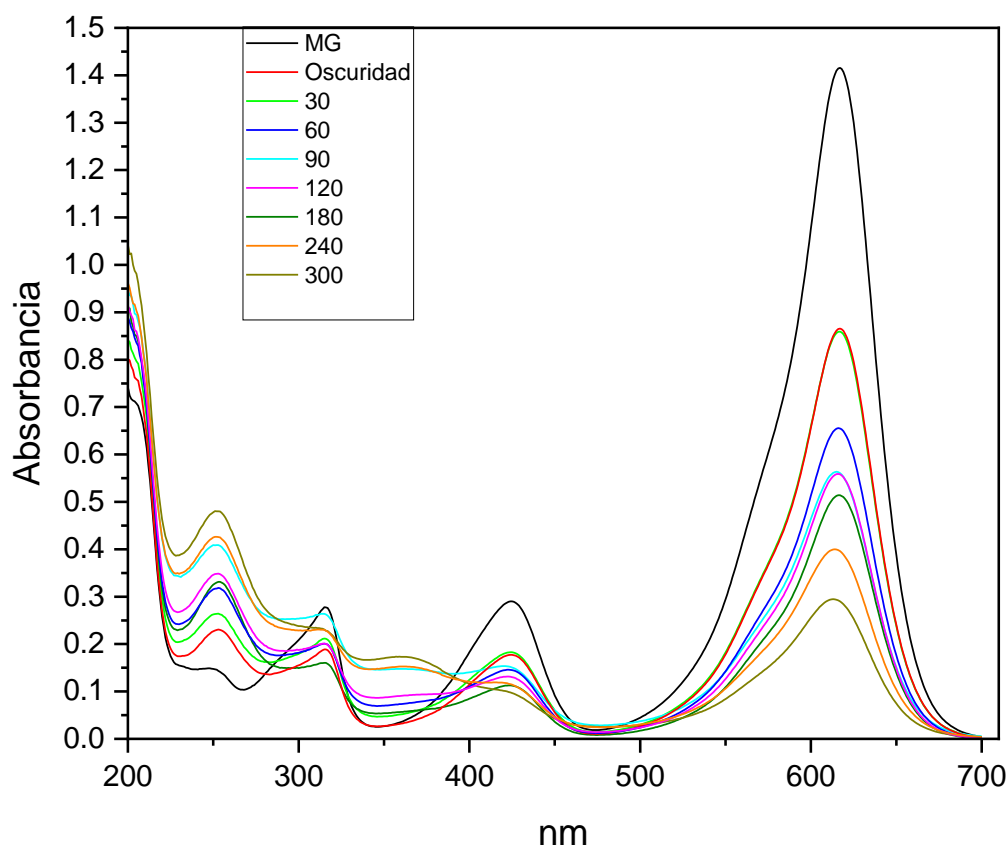


Figura 3.13. Espectro UV de la reacción catalítica con Ultrasonido 150W PVP.

3.6.2 Colorante azul de Metileno 10ppm

Al añadir PVP a las muestras se observa que la tendencia se mantiene, comparado con los que no tienen PVP. Se ve un ligero incremento en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno, siendo la muestra U150PVP la que presenta un mayor porcentaje de degradación del 73%, dando un incremento del 19%, comparado con el material sin PVP, seguido de la muestra de U100PVP con 70%, solo un 4 % más que sin PVP. en la muestra de MW PVP muestra un aumento de 14%, por lo que es posible

mencionar que la adición de PVP, si bien es favorable, no representa un incremento significativo (Fig. 3.14).

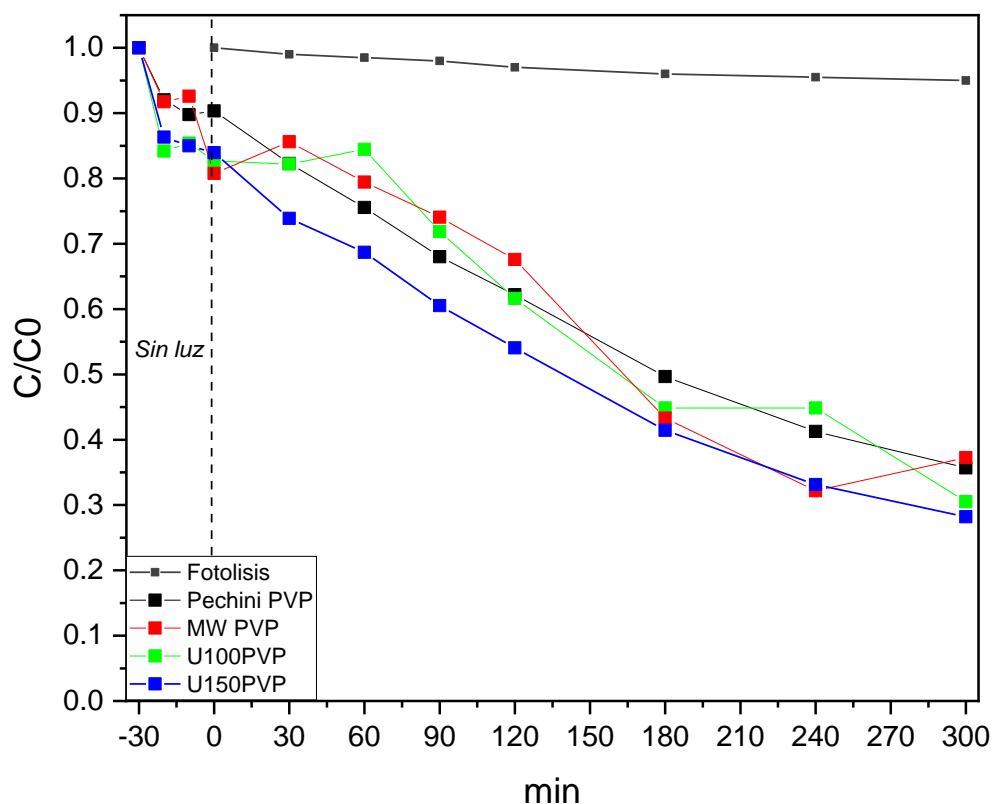


Figura 3.14. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en azul de Metileno a 10ppm.

En la figura 3.15 se presenta el espectro de UV-Vis del azul de Metileno obtenido por Ultrasonido 150w con PVP. Este material fue el que presentó mayor actividad, con 73% en 300 minutos de reacción. En la imagen se observa la banda característica de absorción del colorante, a una longitud de onda aproximadamente a los 665 nm. Esta longitud disminuye gradualmente, y además presenta un ligero desplazamiento de la misma longitud de onda hacia longitudes menores. Esto corresponde a la estructura que

le da el color, coincidiendo con lo que reporta Kim et al. (2016), debido a que los picos entre 600 y 700 nm se asignan a la absorción del enlace heteropoliaromático de MB y los picos que se presentan alrededor de 300 nm corresponden a la absorción del anillo de benceno, lo cual coincide con el resultado obtenido.

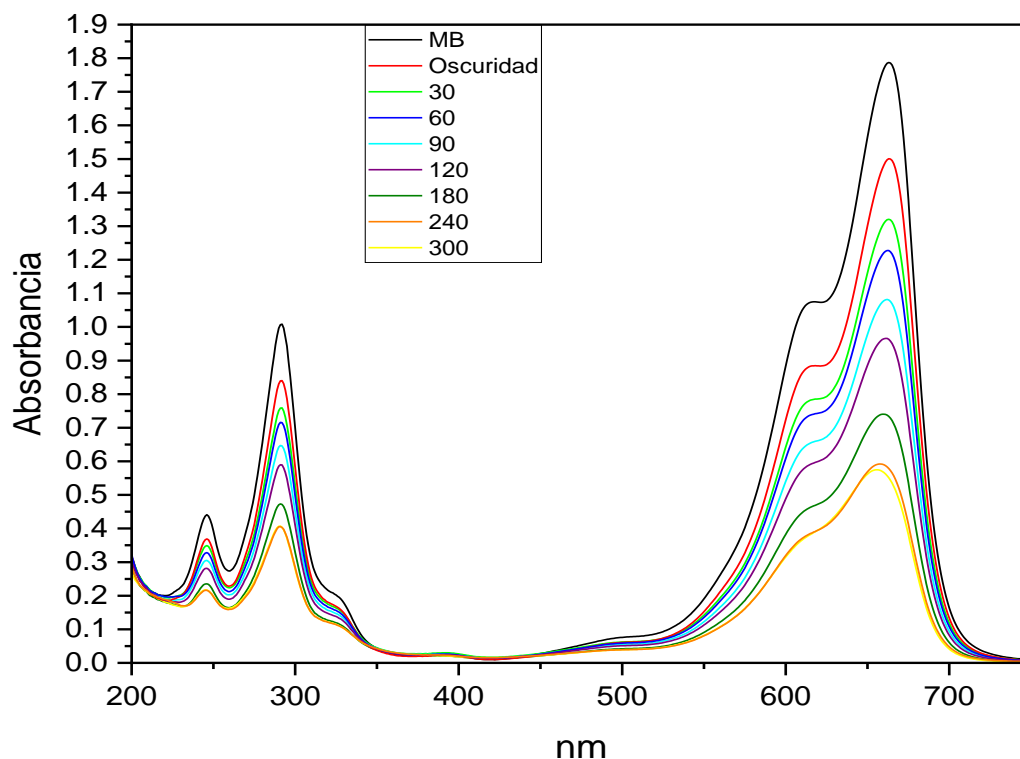


Figura 3.15. Espectro UV de la reacción catalítica con Ultrasonido 150W PVP.

3.6.3 Colorante Índigo Carmín 20ppm

Con la finalidad de estudiar la selectividad de los materiales, los que presentaron mayor degradación fueron evaluados con el colorante índigo Carmín, siendo los polvos obtenidos por Pechini asistidos con Ultrasonido a 100w y 150w con PVP. En la figura 3.16 se presenta la cinética de degradación del colorante. En la imagen se puede observar cómo

el colorante presenta una fotólisis de 5%, siendo el material U150PVP el que presenta una mayor degradación del 60%, y el de U100PVP degrada un 40%, incrementando un 50% la degradación del U150PVP, respecto al material U100PVP.

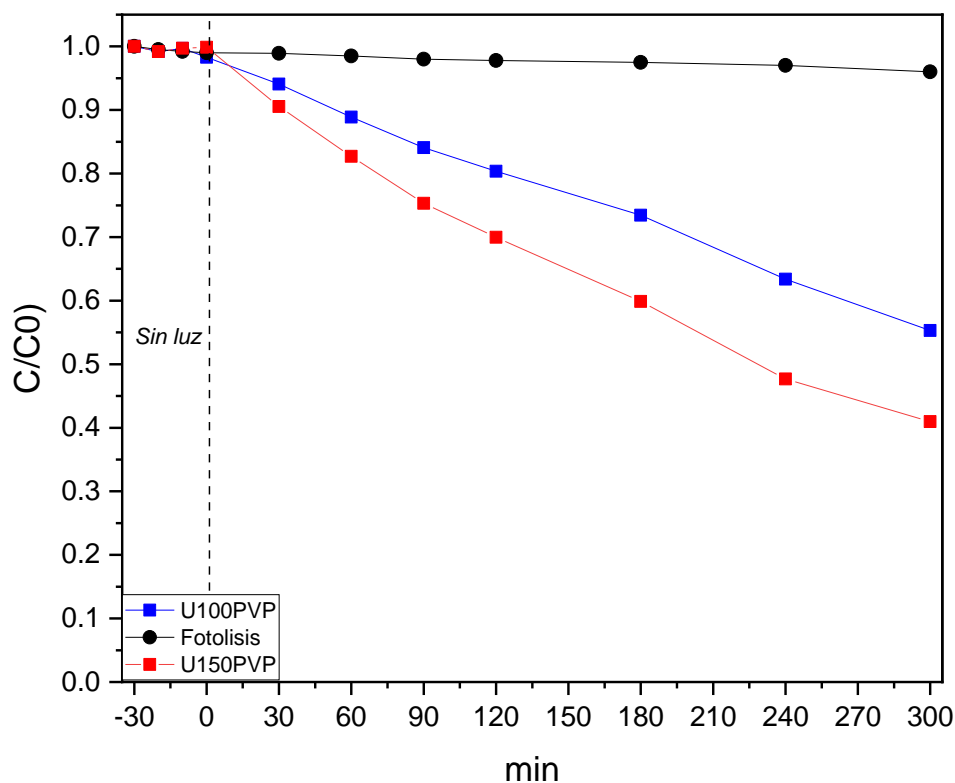


Figura 3.16. Pruebas fotocatalíticas realizadas de materiales con PVP en Índigo Carmín a 20ppm.

En la figura 3.17 se presenta un resumen de las pruebas realizadas en los tres colorantes: verde Malaquita, azul de Metileno e Índigo Carmín, con los materiales sintetizados y su porcentaje de degradación, donde se puede observar que el mejor material es el asistido por ultrasonido 150W PVP, por lo que se puede inferir que el método de síntesis, la adición del PVP y la pureza del material son los que favorecieron las propiedades fotocatalíticas. Además, es importante mencionar que este material fue el

que presentó menor presencia del óxido de níquel, por lo que se puede inferir que la pureza del material, aunado a la morfología, son los factores que influyeron en este resultado.

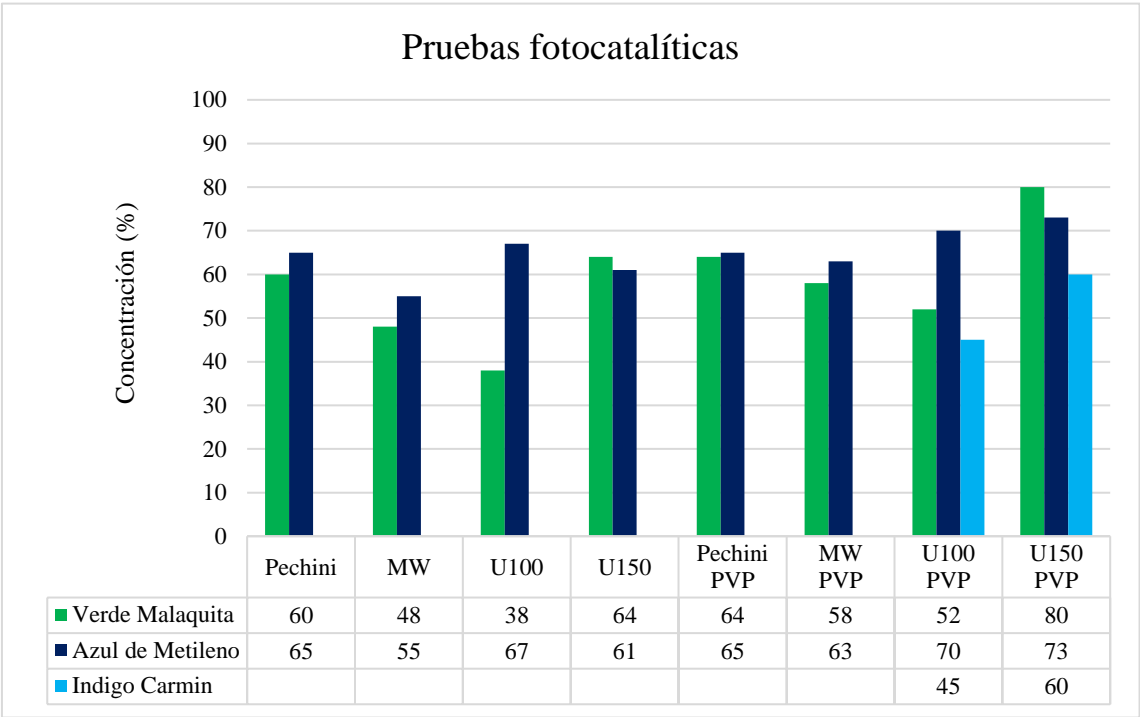


Figura 3.17. Pruebas fotocatalíticas realizadas en colorantes.

Por otro lado, se puede mencionar que el catalizador U150 PVP es un material no selectivo, mostrando actividad fotocatalitica para tres diferentes colorantes: verde Malaquita, azul de Metileno e índigo Carmín, lo cual favorece mucho su aplicación en el campo. Precisamente, al no presentar selectividad, se podría utilizar con diversos

colorantes y ver cómo se comporta ante estos. Esto presenta una ventaja sobre los que son selectivos a cierto grupo de colorantes.

3.7 Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR)

La degradación fotocatalítica de las moléculas verde Malaquita, azul de metileno e índigo Carmín, en presencia del catalizador NiTiO₃ asistido por ultrasonido a 150W con PVP, fueron monitoreadas mediante el análisis de espectroscopia FTIR.

3.7.1 Verde Malaquita

En la figura 3.18 se muestra el espectro de infrarrojo de la molécula del colorante verde Malaquita inicial, a 10 ppm y el espectro obtenido al final de la reacción después de 300 min. La figura 3.18a corresponde al colorante en su tiempo 0. De acuerdo con la imagen se puede observar que en frecuencias entre 1615, 1586, 1373 y 1172 cm⁻¹, se presentan unas bandas que corresponden a los anillos bencénicos monosustituídos y paradisustituídos. Las bandas que se presentan en 1615 y 1586 cm⁻¹ corresponden al estiramiento aromático C=C; Cheriaa et al. (2012), y el pico en 1373 cm⁻¹ se debió al estiramiento aromático C-C. La banda ubicada a 1172 cm⁻¹ se debió al estiramiento C-N. El espectro también muestra una banda a 2925 cm⁻¹, que se puede asociar al estiramiento C-H del grupo CH₃, asimétrico, da la percepción de estructura de verde Malaquita (Parshetti et al. 2006).

La figura 3.18 (b), corresponde al espectro obtenido después de 300 min de reacción, irradiados con lámpara de Xe, empleando como fotocatalizador el NiTiO₃, asistido por ultrasonido a 150W con PVP. En la imagen se puede observar que las bandas ubicadas a 1615, 1586, 1373 y 1172 cm⁻¹ han desaparecido por completo, dando lugar a

bandas entre 850–670 cm^{-1} lo cual es indicio de que los anillos aromáticos han sufrido una modificación en MG (Cheriaa et al. 2012).

La ausencia de estas bandas indica pérdida de aromaticidad o anillo de benceno. Las bandas de absorción por debajo de 900 cm^{-1} indican la naturaleza aromática del compuesto (Ayed et al. 2009, Coates, 2000). En la imagen se puede observar con toda claridad que las bandas ubicadas entre 850 a 1615 han disminuido considerablemente, mostrando dos bandas a 800 y 1000.

Cheriaa et al. (2012) mencionan que los espectros muestran la presencia de dos bandas entre (3200 y 3500 cm^{-1}), asignadas a las vibraciones de estiramiento N–H de las aminas primarias. Estos resultados comprueban la degradación del colorante verde Malaquita mediante el material titanato de Níquel, debido a las modificaciones que sufrió en la estructura del contaminante.

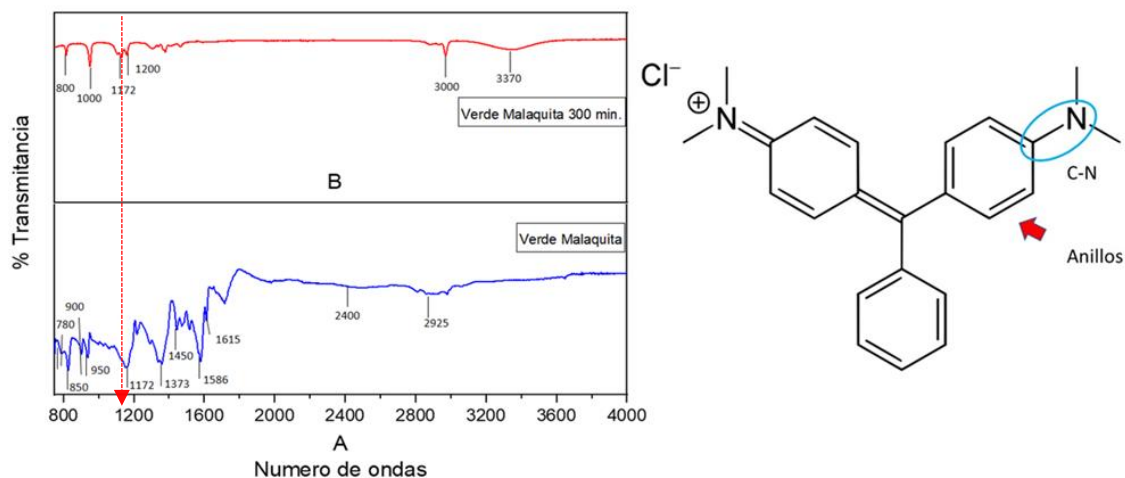
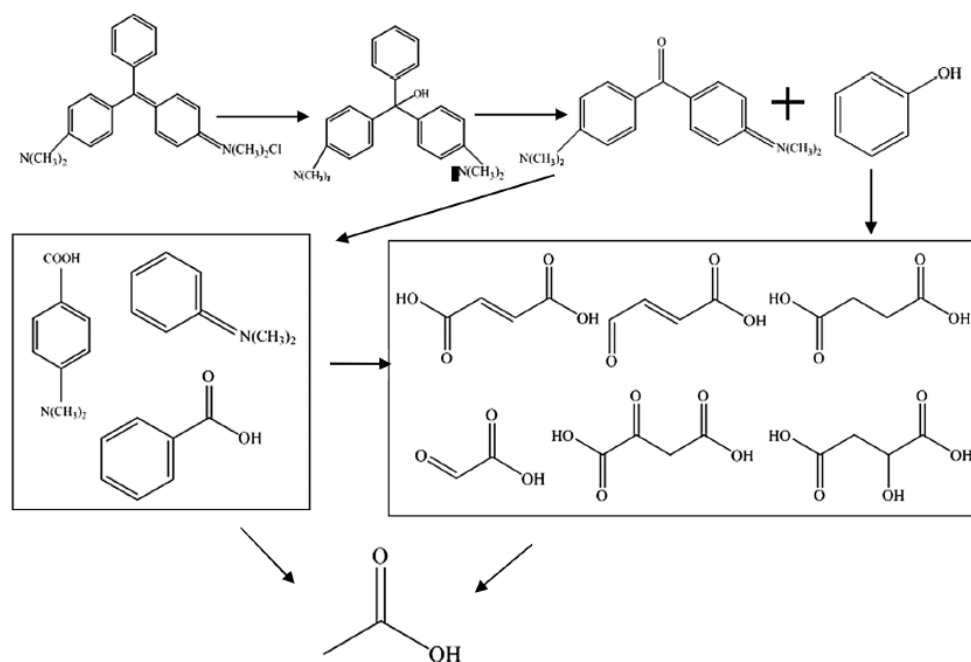


Figura 3.18. Espectro de FTIR de verde malaquita (a) y resultado de la reacción catalítica con el NiTiO_3 después de 300 minutos (b).

Las moléculas de MG e intermedios serán atacadas por radicales activos, dando lugar a muchas reacciones complejas, que pueden implicar reacciones de N-desmetilación, reacción de eliminación de benceno y reacción de anillo abierto (Fig. 3.19).



58

3.7.2 Azul de Metileno

En la figura 3.20 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido de la molécula del colorante azul de Metileno inicial, a 10 ppm, y el espectro obtenido al final de la reacción después de 300 min.

La figura 3.20a, corresponde al colorante en su tiempo 0. Los picos de absorción alcanzan los 900, 850 y 700 cm^{-1} . De acuerdo con Wang *et al.* (2018), estos se atribuyen a picos de vibración de flexión fuera del plano del CH aromático. El pico de 1250 cm^{-1} es el pico de absorción de vibración de estiramiento C = S y a los picos de absorción a 1220 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} y 1037 cm^{-1} se asignan a los picos de vibración de flexión en el plano de C-H aromático.

Lau *et al.* (2015) indican que los espectros que van desde 1591 a 1363 cm^{-1} , se asignan a las estructuras de anillos aromáticos. Además, Imamura *et al.* 2002 mencionan que al apreciarse dos picos a 2816 y 2720 cm^{-1} , éstos representan la vibración de estiramiento de los grupos CH aromáticos y CH₃ metilo. El pico ancho de 3350 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento O-H de las moléculas de agua, así como el pico correspondiente a la absorción de C-H del anillo de benceno se produjo a 3041 cm^{-1} .

La Figura 3.20B corresponde al espectro obtenido después de 300 minutos de reacción, irradiados con lámpara de xenón empleando como fotocatalizador el NiTiO₃ asistido por ultrasonido a 150W con PVP. En la imagen se puede observar que las bandas de 1591 a 1363 cm^{-1} , las cuales se asignan a las estructuras de anillos aromáticos, casi han desaparecido después de la reacción. Esto indica la destrucción de la estructura poliaromática del azul de Metileno Lau *et al.* (2015).

En un estudio de Wang *et al.* (2018) se demostró que la acción del pico característico del benceno y la vibración de flexión C-H del C-H aromático disminuyeron sustancialmente, indicando que la estructura del fenilo se ha destruido y que, debido a la reacción de apertura del anillo del benceno y la ruptura de las moléculas de tinte, los picos de absorción a 3000 cm^{-1} , que pertenecían al pico de vibración de estiramiento del grupo metilo se hicieron más fuertes.

En la generación de grupos OH se puede observar el espectro en la banda de 3400, un ligero desplazamiento de la banda que se encontraba en 3350 cm^{-1} . Estos resultados comprueban la transformación del colorante azul de Metileno mediante el material titanato de Níquel, lo cual coincide con los resultados obtenidos de TOC, donde se obtuvo una mineralización del 20%.

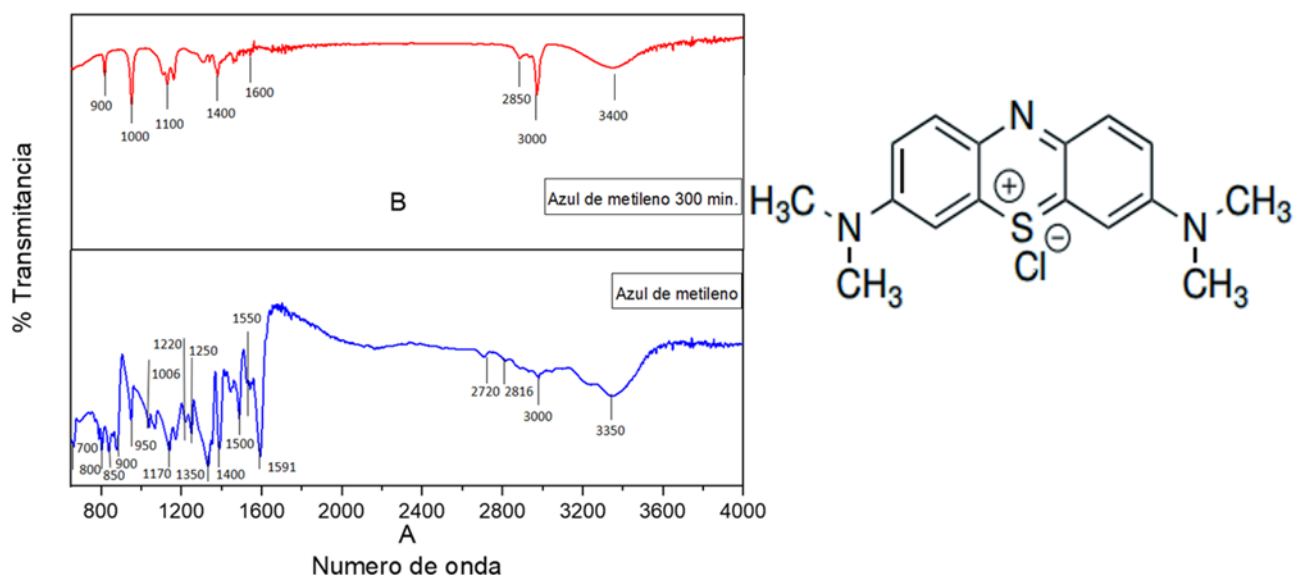


Figura 3.20. Espectro de FTIR de azul de metileno (a) y resultado de la reacción catalítica con el NiTiO₃ después de 300 minutos (b).

3.7.3 Índigo Carmín

En la figura 3.21 se muestra el espectro de infrarrojo de la molécula del colorante índigo Carmín inicial, a 10 ppm y el espectro obtenido al final de la reacción después de 300 minutos.

La figura 3.21a, corresponde al colorante en su tiempo 0, donde se pudieron observar las bandas entre 500 y 1500 cm^{-1} que, como lo mencionan Younes *et al.* 2021, constituyen la estructura de la molécula, donde el anillo de benceno está soportando el pico a 1600 cm^{-1} enlace C=C. En la presente investigación, los picos a 1170 cm^{-1} fueron para las vibraciones de estiramiento C-N; además, los picos observados en la región (3300-3500 cm^{-1}) se atribuyen al estiramiento O – H y N – H.

En la figura 3.21b, las bandas presentes a 770–690 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de estiramiento de NH_2 y C-S. Debido a compuestos del azufre unidos a los carbones activados, se puede observar una banda ubicada a 1600 cm^{-1} , la cual es asignada a las vibraciones aromáticas de la estructura han desaparecido; además, en las bandas ubicadas entre 500 a 1500 cm^{-1} , muchas se han reducido, comparadas con las del colorante inicial, en la reacción fotocatalítica. Esto se puede relacionar con la decoloración del índigo Carmín, ya que Younes *et al.* 2021 mencionan que se presenta un pico característico en el intervalo de 1000-1100 cm^{-1} , relacionado con la banda de estiramiento S=O. Las bandas que se presentan entre 2900 y 300 cm^{-1} se asignan para un estiramiento C–H de los grupos CH_2 y CH_3 .

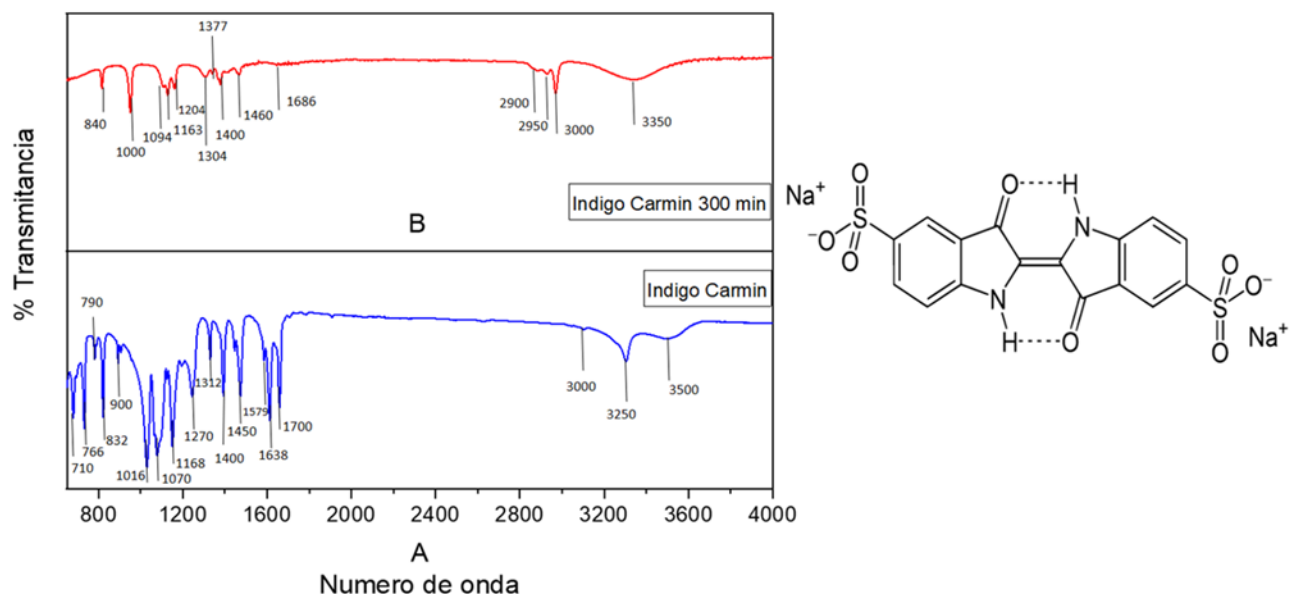


Figura 3.21 Espectro de FTIR de Indigo carmín (a) y resultado de la reacción catalítica con el NiTiO₃ después de 300 min. (b).

3.8 Carbono Orgánico Total (TOC)

Para confirmar la mineralización de colorantes (verde Malaquita, azul de Metileno, índigo Carmín) en CO₂ durante la degradación fotocatalítica, se utilizó el método de carbono orgánico total, descrito en la sección 2.3.7. El material evaluado fue el que mejores resultados presentó, siendo el titanato de Níquel NiTiO₃, asistido por Ultrasonido a 150W con PVP.

El análisis de TOC fue muestreado 2 veces, para evitar error de muestreo. Primeramente se evaluó la muestra del colorante verde Malaquita a 10 ppm, y en seguida se evaluó la muestra obtenida al término de los 300 minutos de reacción. El resultado arrojó una mineralización del 35% (fig. 3.22) para el colorante verde Malaquita.

El azul de Metileno a 10 ppm presentó mineralización de 23%. Para el índigo Carmín tiene un 20 % de mineralización, respectivamente. El resultado sugiere que el fotocatalizador U 150 PVP mostró una actividad efectiva en el proceso de degradación de las diferentes moléculas orgánicas evaluadas, lo cual confirma que este material es un buen candidato para ser usado en procesos fotoinducidos.

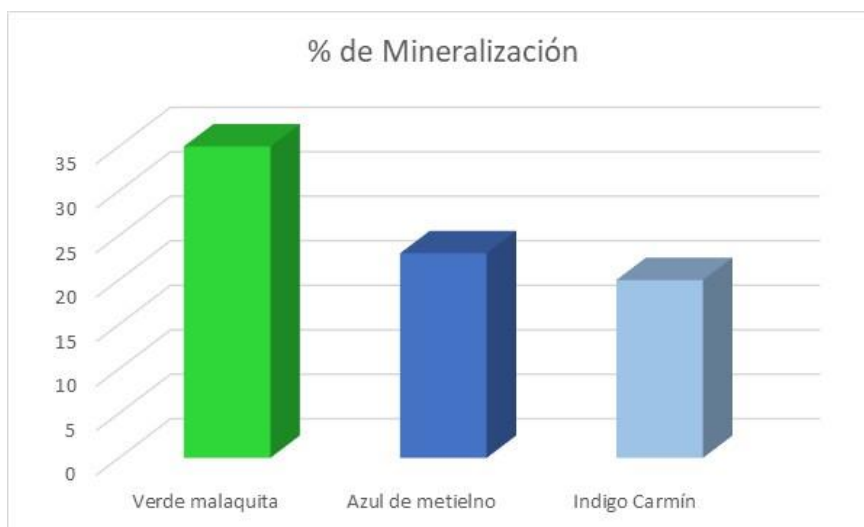


Figura 3.22 Mineralización en colorantes por parte del material U150PVP

3.9 Bioensayos con camarón salino

Dentro del grupo de bioensayos más utilizados se tiene al de *Artemia* spp. ya que son de muy amplio uso y se utilizan para determinar el efecto letal de diversas sustancias y/o materiales en larvas y organismos adultos. De esta manera se predice la habilidad para producir la muerte de células u organismos, así como los efectos secundarios al ser expuestos a estas sustancias.

En el presente estudio se registró la mortalidad de *Artemia* salina en el material titanato de níquel, asistido por ultrasonido 150W PVP, el cual mostró una mayor actividad

fotocatalítica. Además, se utilizaron los colorantes verde Malaquita, azul de Metileno e índigo Carmín para observar la mortalidad que presentan, así como después de la reacción fotocatalítica para observar un cambio en la reacción.

3.9.1 Identificación

La clasificación utilizada al llevar a cabo la identificación de la especie, en este trabajo, es la propuesta por De Grave *et al.* (2009). Fueron empleadas las claves publicadas por Belk (1975). Estas claves se basan principalmente en características de machos adultos; sin embargo, los caracteres femeninos adultos se incluyen en algunos puntos en los que su uso hace que la identificación sea más fácil y segura. Se puede estar seguro de contar con adultos adecuados para llevar a cabo la identificación, cuando las hembras tienen cubiertas de caparazón en sus ovisacos.

El camarón de salmuera *Artemia* es uno de los animales acuáticos más importantes utilizados en la industria de la acuicultura. Fue encontrado por primera vez en el lago Urmia, en 982, por un geógrafo iraní desconocido (Asem, 2008) y luego en 1756, Schlösser describió claramente a ambos sexos. Linnaeus (1758) lo describió como *Cancer salinus* pero 61 años después, Leach (1819) lo transfirió al género *Artemia sp.*

El estado taxonómico del género *Artemia* es el siguiente:

- Subphylum: Crustacea Brünnich, 1772
- Class: Branchiopoda Latreille, 1817
- Subclass: Sarsostraca Tasch, 1969
- Order: Anostraca Sars, 1867
- Family: Artemiidae Grochowski, 1896

- Genus: *Artemia* Leach, 1819
- *A. salina* (Linnaeus, 1758)

3.9.1.1 Claves Orden Anacostraca

Segmento distal de la antena II aplanado en una hoja ancha redondeada triangular con el ápice dirigido medialmente. -----*Artemia salina* (Linnaeus) 1758

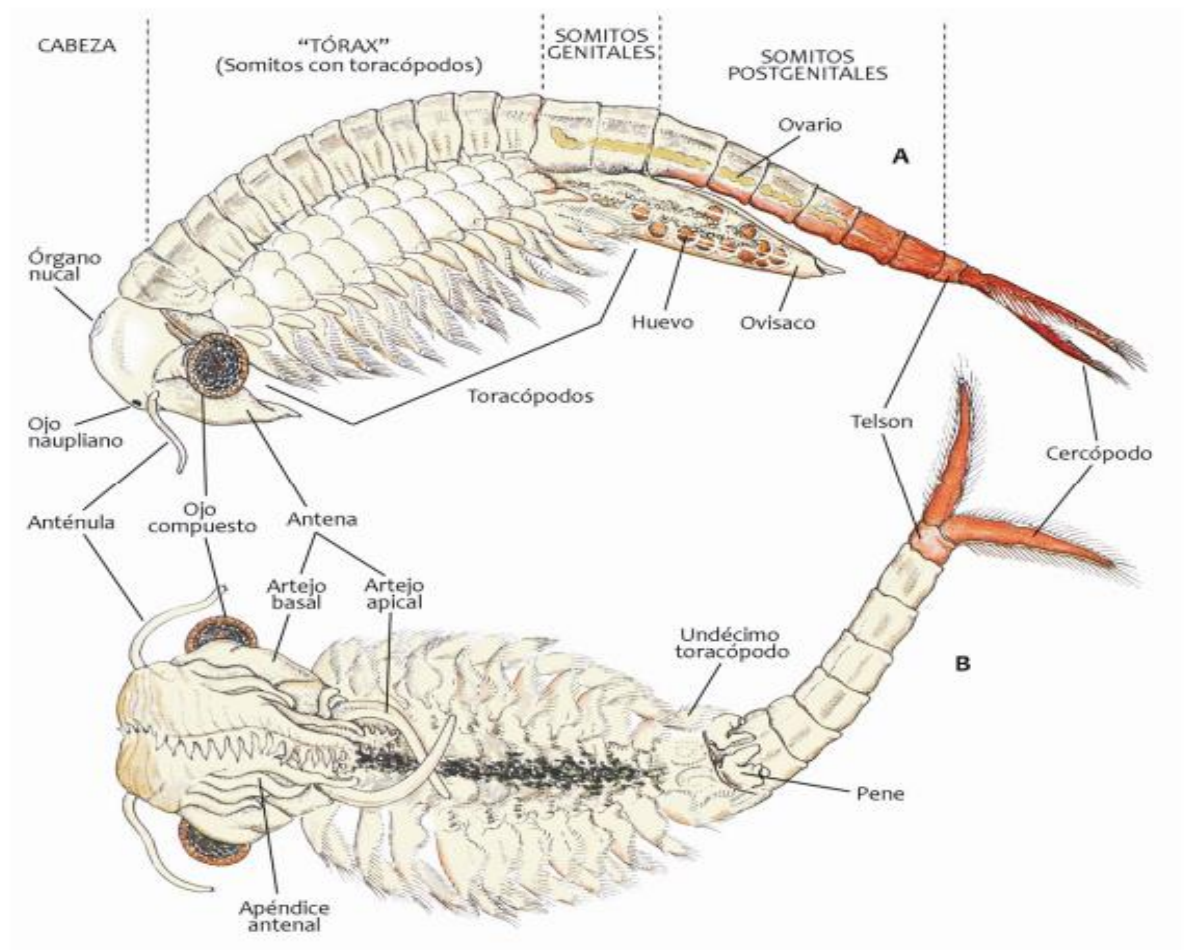


Figura 3.23 Morfología general del orden Anacostraca, utilizando como ejemplo a *Chirocephalus diaphanus*. A) Hembra en visión lateral; B) Macho en visión ventral (posición de nado habitual). Dibujos © Miguel Alonso (García-de-Lomas et al. 2015).

3.9.2 Prueba de Toxicidad

3.9.2.1 Evaluación de la exposición y dosis letal media (DL50), en nauplios de *Artemia salina*, al material Titanato de Níquel (NiTiO₃)

La evaluación de larvas de *Artemia salina* fue realizada mediante la observación del comportamiento de los animales expuestos y no expuestos al material, con su posterior revisión a través del microscopio óptico de los individuos. Para la evaluación de los organismos fueron considerados los siguientes factores: latencia, debilidad del nado y nulo movimiento.

En la figura 3.24 se observan larvas de *Artemia salina*, las cuales fueron sometidas a las concentraciones de NiTiO₃ (0, 1, 2, 3, 5, 10 y 20 mg/L), así como una larva tomada del grupo control. Las larvas expuestas al material muestran similitudes en coloración al presentar una característica tonalidad amarilla dentro del organismo, además de contar con un aumento de organismos en su intestino a medida que la concentración del material aumenta.

Al observarse al microscopio, algunos organismos presentaron movimientos abdominales e intestinales. Se logró apreciar que algunas larvas presentaban dificultades en la natación a partir de las 24 h, dato que fue aumentando al finalizar el ensayo Mostacero-León y col (2020) ratifican el empleo de nauplios de *Artemia salina*, en ensayos de citotoxicidad, debido a su gran sensibilidad adquirida, por presentar una delgada cutícula que permite fácilmente el ingreso de diversos compuestos químicos a su interior, alterando su locomoción y en muchas veces generando la muerte de los mismos. En la figura 3.25 se puede observar el contraste que genera la ingesta del material, en

comparación con el grupo control, el cual no presenta alguna evidencia en el intestino. En el grupo de 20 mg/L se aprecia presencia del material en el intestino, en su totalidad.

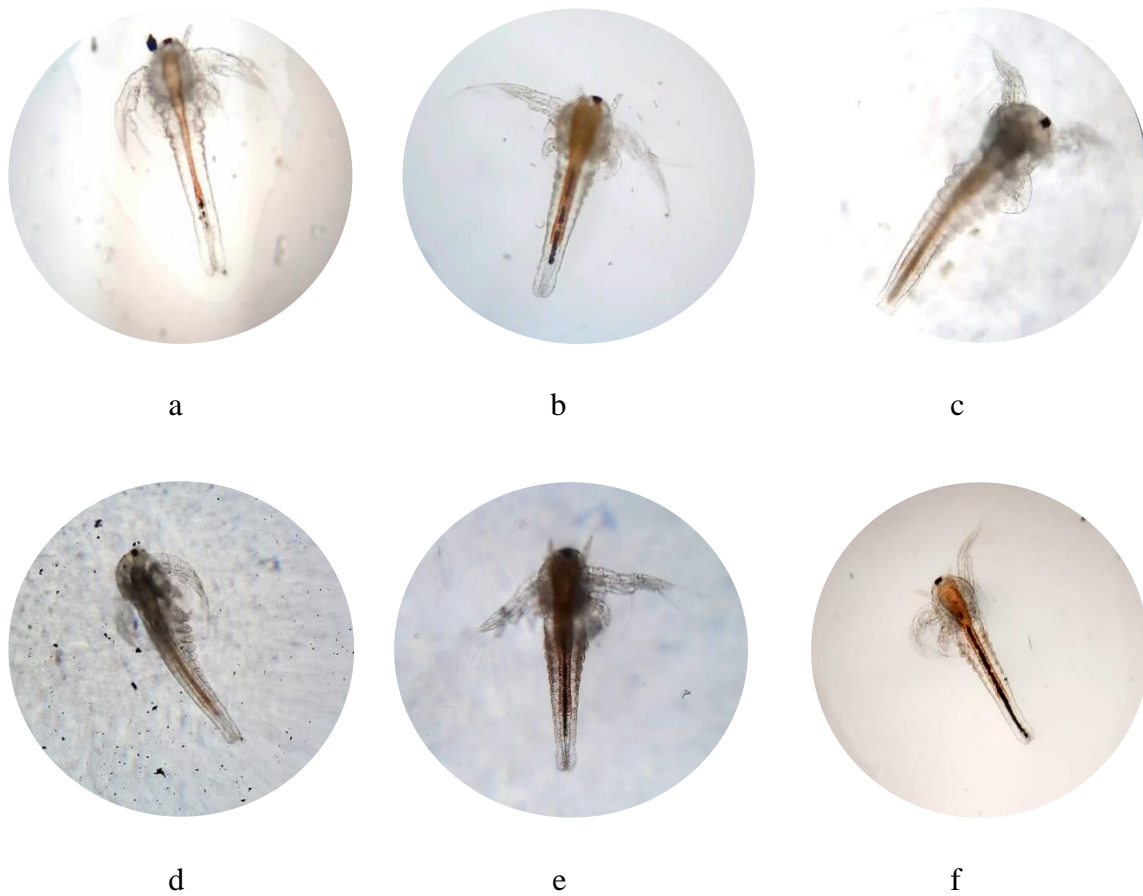


Figura 3.24 *Artemia salina* sometida a concentraciones de NiTiO_3 1mg/L(a), 2 mg/L (b), 3 mg/L (c), 5 mg/L(d), 10 mg/L(e) y 20 mg/L(f).



Figura 3.25 *Artemia salina* grupo control (a) y sometida a 20 mg/L (b) de NiTiO₃

Una de las principales características de los organismos que fueron expuestos al material NiTiO₃, fue una disminución de la velocidad de desplazamiento en el nado y una casi nula respuesta a los estímulos de luz. En las concentraciones de 10 y 20 mg/L, este fenómeno fue más evidente, transcurridas las primeras 24 y 48 horas, ya que los movimientos de la mayoría de los organismos se visualizaban lentos y cortos, hasta presentar inmovilización y caer al fondo. A concentraciones debajo de 10mg/L los efectos de la exposición fueron observadas a exposiciones más prolongadas, posterior a 48 horas, encontrándose efectos letales.

Los efectos presentes en el abdomen y en el tubo digestivo de *Artemia salina*, se presentaron debido a que el NiTiO₃ está constituido por metales como el Níquel y el titanio, los cuales, según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, son capaces de generar alteraciones en el aparato digestivo. Ya que en este

estudio no fueron determinados los efectos secundarios por biomarcadores, resultaría atrevido atribuir este efecto.

Los datos correspondientes a la concentración de dosis letal media del NiTiO₃ sobre larvas de *Artemia salina*, expuestas durante 96 horas, cabe destacar que el pH de las diferentes soluciones no tuvo una variación que pudiera incidir sobre los resultados del estudio, teniendo en cuenta que la *Artemia salina* puede desarrollarse a un pH entre 7.5 y 8. Se observa que el material NiTiO₃ posee una toxicidad para larvas de *Artemia salina* con un DL 50 de 6.43mg/L para 96 horas con límites de 5.101 mg/L y 8.482 mg/L.

El ANOVA obtenido del experimento obtenido muestra que existe diferencia significativa respecto al blanco $P \leq 0.05$. La muestra arroja que $P=0$, lo cual indica que existe diferencia significativa, ya que se presentan variaciones. El R cuadrará ajustado que da el análisis es de 96%, lo cual advierte que el modelo puede explicar casi en su totalidad los datos obtenidos (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 ANOVA del experimento en larvas de *A. salina* con NiTiO₃.

ANOVA unidireccional: MORTALIDAD vs. MUESTRA					
FUENTE	GL	SC	MC	F	P
<i>MUESTRA</i>	6	20828.6	3471.4	81	0
<i>ERROR</i>	14	600	42.9		
<i>TOTAL</i>	20	21428.6			
<i>S=6.547</i>		R-cuad.= 97.20% R-cuad.(ajustado)= 96.00%			

El análisis de las pruebas de Tukey compara las medias de las pruebas para observar si existe diferencia significativa entre los datos obtenidos. En éstos se observa

cómo la muestra C6 (20 mg/L) presenta una diferencia significativa con el resto de las demás. No presenta traslape alguno y es la que registra mayor mortalidad de larvas de *Artemia salina* (Figura 3.26).

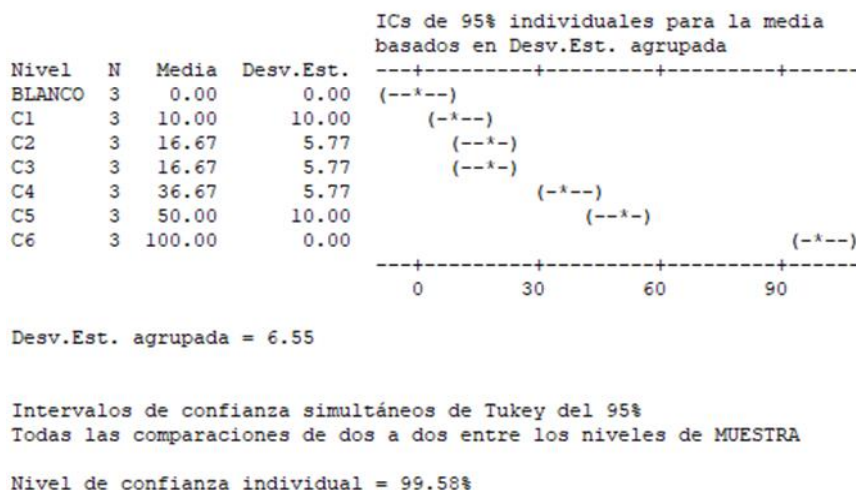


Figura 3.26 Grafica de Tukey, comparación de medias en larvas de *Artemia salina* expuestas a NiTiO_3

En estudios previos, realizados por Sunderman (1984), se utilizó el Titanato de níquel (NiTiO_3) en ratas, las cuales fueron inyectadas junto con otros compuestos de níquel para posteriormente evaluar la carcinogenicidad de 18 compuestos en ratas Fischer macho por vía intramuscular. Se obtuvieron diversos resultados durante los dos años posteriores al experimento, desde un 0% a 100% de sarcoma, en los 18 compuestos de Níquel y en el caso del Titanato de Níquel (NiTiO_3) presentó un 0% de incidencia de sarcoma en el lugar de inyección, a diferencia de compuestos como subsulfuro de Níquel (alfa Ni_3S_2), monosulfuro de Níquel cristalino (beta NiS), ferrosulfuro de Níquel, que presentaron un 100% de incidencia de sarcomas en las ratas. El descubrimiento de las actividades cancerígenas de los compuestos de Níquel se correlaciona con una propiedad física: la masa de níquel, que puede ayudar a dilucidar los mecanismos de la carcinogénesis del níquel, además de que la observación de la estimulación de la

eritropoyesis con níquel se correlaciona con la actividad carcinogénica, proporciona una nueva prueba de detección *in vivo*, para su uso en la determinación del riesgo carcinogénico de los compuestos de níquel.

Resulta difícil de entender de manera exacta la toxicidad de titanato de Níquel (NiTiO_3), debido a la mezcla de componentes que lo conforman. El presente estudio representa una contribución al tema al observar y analizar los efectos que pueda llegar a causar el material en la fauna acuática.

3.9.2.3 Evaluación de la exposición y dosis letal media (DL50) en adultos de *Artemia salina* al material Titanato de Níquel (NiTiO_3)

La evaluación de adultos de *Artemia salina* fue realizada mediante la observación del comportamiento de los animales expuestos y no expuestos al material, para la posterior revisión de los individuos a través de un microscopio óptico. Para la evaluación de los organismos se tomaron en cuenta los siguientes factores: latencia, debilidad del nado y nulo movimiento.

En la figura 3.27 se observan adultos de *Artemia salina*, los cuales fueron sometidos a las concentraciones de NiTiO_3 (0, 10, 20, 30, 50, 100 y 150 mg/L), así como un grupo de control. Los individuos que fueron expuestos al material muestran similitudes en el color amarillo que presentan, el cual es característico del titanato de níquel y presentan un aumento de organismos en el intestino a medida que la concentración de material aumenta. Al observar *A. salina* en el microscopio, se pueden apreciar partículas de Titanato de Níquel (NiTiO_3) en las antenas I y II, así como dentro del organismo en la parte del intestino. Presentan un color amarillo característicos y, además, se observaron movimientos abdominales e intestinales muy lentos.

En la figura 3.26 se puede observar el contraste del grupo control, el cual no presenta partículas de NiTiO_3 ni en el organismo ni en las antenas I y II, a diferencia de la figura 3.27 donde se presenta la muestra de 150 mg/L de concentración y en ésta, el color amarillo predomina tanto en el organismo como dentro de éste, en el intestino. La bioacumulación, la tasa de eliminación y la toxicidad de los contaminantes químicos en los organismos acuáticos también están influenciadas por las condiciones ambientales. Martins y col., (2013) informaron que la toxicidad crónica del antibiótico florfenicol en *Daphnia magna* aumentaba a medida que aumentaba la temperatura ($\text{CL}_{50} = 7,6$ y $1,9$ mg / L a 20 y 25 C respectivamente).



Figura 3.27 *Artemia salina* sometida a concentraciones de NiTiO_3 10 mg/L(a), 20 mg/L (b), 30 mg/L (c), 50 mg/L(d), 100 mg/L(e) y 150 mg/L(f).

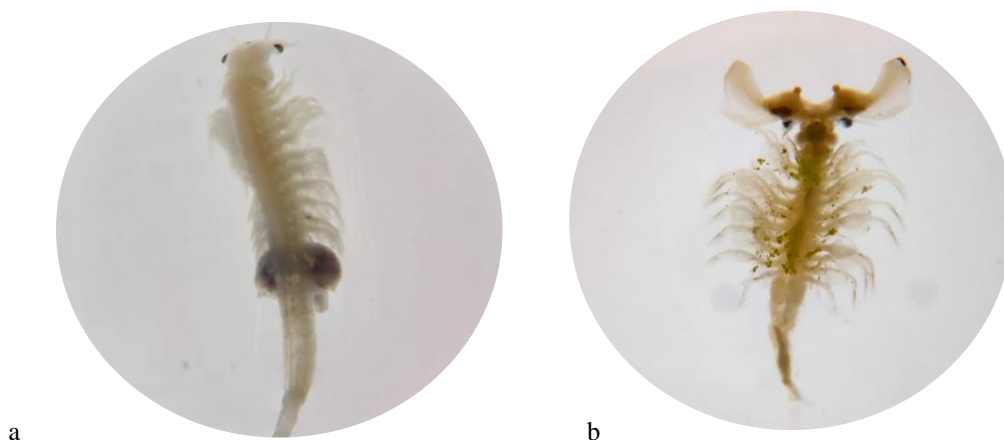


Figura 3.28. Grupo control de *A. salina* (a) y grupo expuesto a 150mg/L de NiTiO₃ (b).

Los datos correspondientes a la concentración de dosis letal media del NiTiO₃ sobre *Artemia salina*, expuestas durante 96 horas, se observan los límites de confianza superior e inferior, donde cabe destacar que las condiciones se mantuvieron estables con respecto al pH del agua, la temperatura, la salinidad y el oxígeno, para no tener variación en parámetros en las diversas pruebas. Se observó que el material NiTiO₃ posee una toxicidad para *Artemia salina* con un DL50 de 71.113mg/L para 96 horas, con límites de 58.7mg/L y 89.03 mg/L.

Jiménez *et al.* (2006) han reportado la toxicidad del níquel en *Artemia franciscana* donde se menciona que la concentración tiene relación con el tiempo de exposición. En este estudio fueron níquel y zinc, con una DL50 en 96 horas de 44.88 ± 5.4 mg/L, para *Artemia franciscana* en níquel; mientras que en el presente estudio se obtuvo un DL50 en 96 horas de 71.11 mg/L donde cabe mencionar que se trata de *Artemia salina*, una especie

diferente y el material es NiTiO₃. Se necesitan estudios posteriores para poder determinar el efecto de estos elementos en conjunto.

El ANOVA que se muestra a continuación en la tabla 3.4, fue obtenido de los datos de organismos adultos de *Artemia salina*, donde el resultado muestra que existe diferencia significativa con respecto al grupo control ($P \leq 0.05$), con una $P=0$, lo que representa diferencias significativas, ya que existen variaciones entre las muestras. El R cuadrado ajustado obtenido arroja un 97.22%, donde el modelo representa casi en su totalidad los resultados obtenidos.

Tabla 3.4. ANOVA del experimento en adultos de *Artemia salina* con NiTiO₃

ANOVA unidireccional: Mortalidad vs. Muestra					
<i>Fuente</i>	GL	SC	MC	F	P
<i>Muestra</i>	6	22523.8	3754	157.67	0
<i>Error</i>	14	333.3	23.8		
<i>Total</i>	20	22857.1			
<i>S</i> = 4.880		R-cuad. = 98.54%		R-cuad.(ajustado) = 97.92%	

Se obtuvo una gráfica mediante la prueba de Tukey. Esta prueba se utiliza para comparar las medias de las pruebas y observar si existe diferencia entre los resultados obtenidos. En la muestra C6 (150mg/L) se observa que presenta diferencia significativa con las demás muestras analizadas y la mortalidad se eleva al 100%; mientras que tanto en el grupo control como en las muestras C1 a C4 (10, 20 y 30mg/L), se traslapan los resultados, lo que indica que no se puede aseverar que existe diferencia significativa entre estos datos (Figura 3.29).

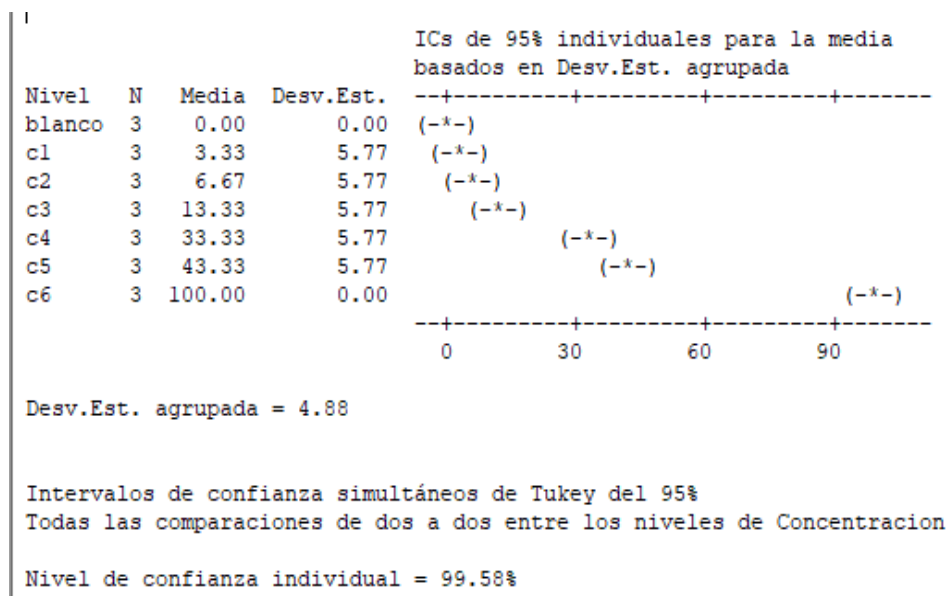


Figura 3.29. Grafica de Tukey, comparación de medias

Se han realizado estudios en diversas especies de *Artemia* spp. para comprobar la toxicidad de contaminantes emergentes. Debido a su uso masivo, cada vez se detectan en mayor medida dentro de medios acuáticos, incluidos los marinos e hipersalinos. En este estudio se analizó la toxicidad de metilparabeno en *Artemia franciscana*, durante 9 días, donde el valor de la dosis DL50 a las 24 horas arrojó 131.4 mg/L. Esto afecta significativamente la supervivencia y el crecimiento, aunque no se observa efecto sobre la proteína GST y la *ratio* RNA/DNA (Villamil, 2015). Esto indica cierta resistencia de estos organismos al MeP, aunque a concentraciones subletales se producen cambios en el organismo, como el crecimiento y la supervivencia.

3.9.2.3 Evaluación de la exposición en adultos de *Artemia salina* en colorantes.

La evaluación de adultos de *Artemia salina* fue realizado mediante la observación del comportamiento de los animales expuestos y no expuestos al material, con su posterior revisión a través del esteroscopio óptico de los individuos.

En la figura 3.30 (a) se puede observar el grupo control, el cual no tiene presencia de algún colorante. Se puede observar cómo el efecto de los colorantes sobre los organismos es muy toxico, ya que presenta una mortalidad del 100%, al momento de registrar las primeras 24 horas. Además, se observa cómo los organismos quedan impregnados del colorante, al momento de ser observados mediante el estereoscopio. Los organismos comenzaron a nadar muy lentamente, casi como temblando, en lugar de desplazarse de un lado a otro como se mueven comúnmente.

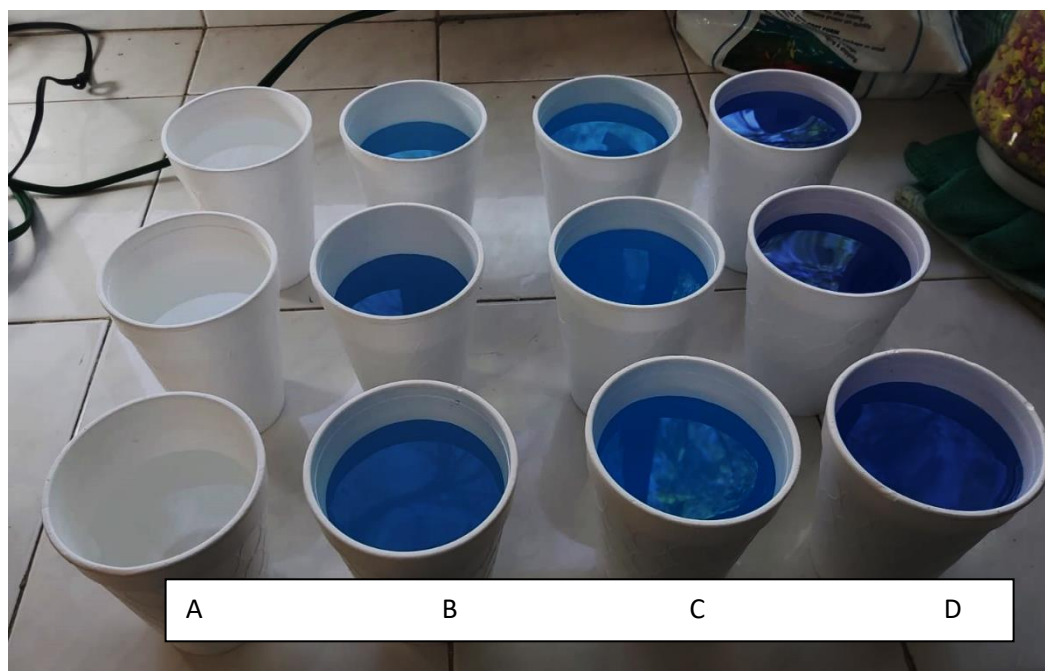


Figura 3.30 Grupo control (a), Índigo carmín 20ppm (b), Verde malaquita 10ppm (c) y Azul de metileno 10ppm (d)

Cuando los tintes llegan al agua, incluso a bajas concentraciones, pueden interferir con la penetración de la luz solar, afectar la fotosíntesis y la oxigenación como resultado y, en consecuencia, causar otros efectos deletéreos, en varios niveles de la cadena alimentaria (Ferraz y col., 2011; Ferraz y col., 2013).

3.9.2.4 Evaluación de la exposición en adultos de *Artemia salina* a colorantes después de la reacción fotocatalítica.

El ANOVA que se muestra a continuación en la tabla 3.5, fue obtenido de los datos de organismos adultos de *Artemia salina* expuestos a los colorantes verde Malaquita, azul de Metileno e Índigo Carmín, a concentraciones de 10, 10 y 20ppm correspondiente, y los colorantes después de la reacción fotocatalítica, donde el resultado muestra que existe diferencia significativa con respecto al grupo control ($P \leq 0.05$), con una $P=0$, lo que representa diferencias significativas, ya que existen variaciones entre las muestras. El R cuadrado ajustado obtenido arroja un 98.75%, donde el modelo representa casi en su totalidad los resultados obtenidos.

Tabla 3.5. ANOVA del experimento en adultos de *Artemia salina* con NiTiO_3

ANOVA unidireccional: Mortalidad vs. Muestra					
<i>Fuente</i>	GL	SC	MC	F	P
<i>Muestra</i>	6	22695.2	3782.5	264.78	0
<i>Error</i>	14	200.0	14.3		
<i>Total</i>	20	22895.2			
<i>S = 3.780</i>		R-cuad. = 99.13%		R-cuad.(ajustado) = 98.75%	

Los resultados obtenidos muestran que existe una diferencia significativa con respecto al grupo de control. Lo que interesa es ver si las muestras de los colorantes antes y después de la reacción existe una diferencia entre los resultados. Para esto se obtuvo una gráfica mediante la prueba de Tukey, ya que esta prueba se utiliza para comparar las medias de las pruebas y observar si existe diferencia entre los resultados obtenidos.

Se puede observar en la gráfica (figura 3.31), que en la muestra de blanco existen diferencias, ya que no presenta mortalidad. En cuanto a los colorantes, los tres colorantes presentan mortalidad del 100%, a diferencia de las muestras tomadas después de los 300 minutos, donde se puede observar cómo los obtenidos entre estos dos grupos no se traslapan en ninguno de los resultados. Se puede observar que los colorantes, después de la reacción fotocatalítica, tienen una diferencia significativa con los colorantes puros. Por esto se puede concluir que la degradación fotocatalítica de los colorantes empleando titanato de Níquel como catalizador obtenido por ultra sonido a 150W influye de manera positiva en la mortalidad de las especies. Se puede observar cómo existe diferencia entre las muestras y se observa la mortalidad de los organismos. Este resultado es por demás interesante para futuras investigaciones, para obtener más información sobre los procesos fotocatalíticos y cómo funciona el catalizador.

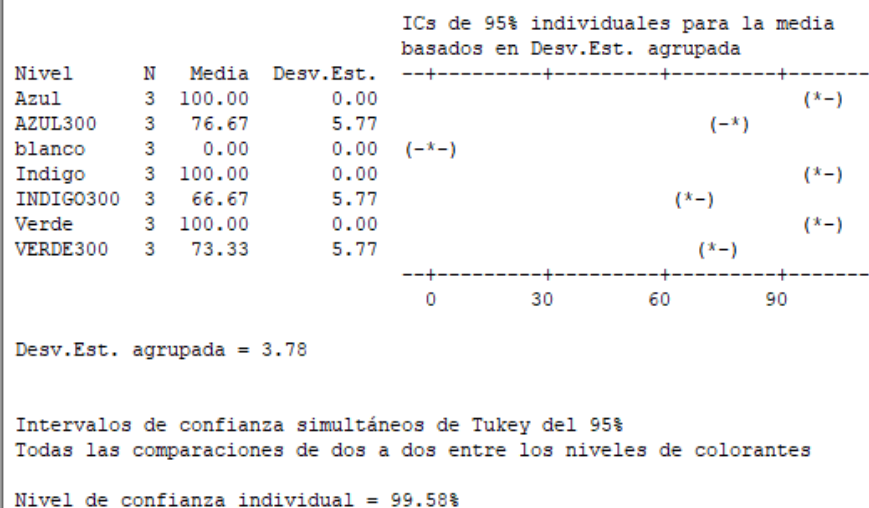


Figura 3.31. Grafica de Tukey, comparación de medias

La exposición a contaminantes emergentes en condiciones de alta temperatura también aumenta los costos de energía para los organismos acuáticos, además de provocar un deterioro de la producción de energía aeróbica, debido a un desajuste progresivo entre la demanda de oxígeno y el suministro de oxígeno, lo que resulta en una disfunción mitocondrial (Lannig, G. y col.,2006).

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Los resultados muestran que con el método de Pechini asistido por sonda de ultrasonido a 150W de potencia se logró obtener la fase del NiTiO_3 , más pura.
2. La adición del PVP favoreció la morfología en forma de esferas. Este resultado fue más evidente en la síntesis del NiTiO_3 por el método de Pechini asistido por Sonda de Ultrasonido a 150w.
3. Se logró determinar que el NiTiO_3 sintetizado por Pechini asistido con ultrasonido a una potencia de 150 W presentó una mayor eficiencia en la degradación de las moléculas orgánicas problema, siendo la molécula verde de Malaquita la que mayor degradación y mineralización presentó.
4. Se logró establecer la relación óptima de catalizador: contaminante (1:2), siendo este resultado interesante, pues significa una disminución en costos.
5. Se estableció un DL50 para larvas de *Artemia salina*, en 6.43 mg/L de NiTiO_3 , siendo 25 veces mejor que el TiO_2 .
6. Se logró establecer el DL50 para organismos adultos de *Artemia salina*. Este fue de 71.11 mg/L.
7. Se observó cómo los colorantes verde Malaquita, azul de Metileno e indico Carmín presentan una mortalidad de 100% en los organismos, al estar en contacto con ellos.
8. Al exponer los organismos adultos de *Artemia salina* a los colorantes, después de las pruebas fotocatalíticas, se puede observar cómo la mortalidad de los ejemplares disminuye.

9. La conclusión anterior indica que la modificación de la estructura de los colorantes, el material NiTiO_3 actúa sobre los colorantes disminuyendo su letalidad.
- Seguir trabajando en las propiedades fotocatalíticas del NiTiO_3 para otro tipo de contaminantes emergentes.
 - Implementar este tipo de tecnologías en plantas pilotos para observar el funcionamiento que puedan llegar a tener.
 - Analizar los biomarcadores de *Artemia salina*, para observar el efecto del NiTiO_3 al momento de ser ingerida por el organismo, y llegar a las causas de la muerte.
 - Realizar investigaciones en otros organismos que funcionan como bioensayos, para los nuevos fotocatalizadores que se sintetizan, con el fin de conocer el comportamiento de estos en el medio ambiente.

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

- Acharya, T. y Choudhary, R. N. P. (2020). Strengthening of multiferroicity in nickel titanate by modifying with bismuth and lead titanate. *Materials Chemistry and Physics*. 251, 123215.
- American Chemical Society. (2014). CAS Registry [en línea]. Chemical Abstracts Service. Disponible en <https://www.cas.org/>.
- An, H.J., Sarkheil, M., Park, H.S., Yu, I.J., y Johari, S.A. (2019). Comparative toxicity of silver nanoparticles (AgNPs) and silver nanowires (AgNWs) on saltwater microcrustacean, *Artemia salina*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 218, 62-69.
- Angelina, M., Dewijanti. I.D., Hartati S. y Meilawati, L. (2014). Acute oral toxicity and brine shrimp lethality of *Pterocarpus indicus* standardized ethanol extract. *International Journal of PharmTech Research*. 6(2), 676-685.
- Arsalani, N., Bazazi, S., Abuali, M. y Jodeyri, S. (2020). A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 389, 112207.
- Asahi, R. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 293(5528), 269-271.

- Asem, A. (2008). Historical record on brine shrimp *Artemia* more than one thousand years ago from Urmia Lake, Iran. *Journal of Biological Research*. 9: 113-114.
- Ayed, L., Chaieb, K., Cheref, A., y Bakhrouf, A. (2009). Biodegradation of triphenylmethane dye Malachite Green by *Sphingomonas paucimobilis*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 25(4), 705-711.
- Barajas, J., Cano, M., Castorena, J. H., Santiago, V. y Díaz, J. (2016). Remoción de Colorantes por Medio de Cucurbitáceas. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 7(4), 67-80.
- Belk, D. (1975). Key to the Anostraca (Fairy Shrimps) of North America. *The Southwestern Naturalist*. 20(1), 91-103.
- Brünnich, M. Th. (1772). *Zoologiae fundamenta praelectionibus academicis accomodata*. Copenhagen and Leipzig: Grunde i Dyrelaeren. Hafniae et Lipsiae. Apud Frider. Christ. Pelt.
- Cheriaa, J., Khaireddine, M., Rouabhia, M. y Bakhrouf, A. (2012). Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium. *The Scientific World Journal*. 2012.
- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra. A practical approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R. A. (eds). JohnWiley & Sons: UK, pp. 10815–10837
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J. y Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. EUA: John Wiley and Sons, Inc.
- De Grave, S., Pentcheff, N. D., Ahyong, S. T., Chan, T. Y., Crandall, K. A., Dworschak, P. C., Felder, D. L., Feldmann, R. M., Fransen, C. H. J. M., Goulding, L. Y. D., Lemaitre, R., Low, M. E. Y., Martin, J. W., Ng, P. K. L., Schweitzer, C.E., Tan, S. H., Tschudy,

- D. y Wetzer, R. (2009). A classification of living and fossil genera of decapod crustaceans. *Raffles bulletin of zoology*. Supl. 21:1-109.
- De Santiago-Colín, D.M., Martínez-Chávez, L. A., Cuán, Á., Elizalde-Peña, E. A., Rivera, J. A., Guzmán, C. y Esquivel, K. (2018). Sonochemical coupled synthesis of cr-TiO_2 supported on Fe_3O_4 structures and chemical simulation of the degradation mechanism of malachite green dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 364, 250-261.
- Dong, C., Xing, M., Lei, J. y Zhang, J. (2020). TiO_2 /carbon composite nanomaterials for photocatalysis. En *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*. Elsevier. 303-321.
- Ferraz, E.R.A., Grando, M.D., Oliveira, D.P., (2011). The azo dye Disperse Orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. *J. Hazard. Mater.* 192, 628–633.
- Ferraz, E.R. a, Oliveira, G. a R., Grando, M.D., Lizier, T.M., Zanoni, M.V.B., Oliveira, D.P., (2013). Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO_2 nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. *J. Environ. Manage.* 124, 108-114.
- García-de-Lomas, J., Sala, J., García, C. M. y Alonso, M. (2015). Orden Anostraca. *Revista IDE@-SEA*. 67, 1-12.
- García-Gómez, C.; Gortáres-Moroyoqui, P. y Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*. 2, 96-105.

- Giaquinta, D., y Loye, H.Z. (1994). Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram. *Chem. Mater.* 6, 365-372.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J. y Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia.* 7(2), 52-73.
- Goldstein, E.G., Zagatto, P.A., Araujo, R.P.A. y Bertollett, E. (1983). Avaliação da Toxicidade dos Principais Despejos Industriais da Região de ERQ-Suzano a través de Ensaio Biológicos. *Revista DAE.* 132, 42-47.
- González, N. (2013). *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados* [Disertación doctoral, Universitat de Barcelona].
- Gopinathan, R., Kanhere, J., y Banerjee, J. (2015). Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms. *Chemosphere.* 120, 637-644.
- Grochowski, M. (1896). Ueber eine neue, im Süßwasser lebende Species von Artemia. *Verhandlungen der Kaiserlich-Königlichen Zoologisch-Botanischen Gesellschaft in Wien,* 45, 95-101.
- Hernández-Gordillo, A., Bizarro, M., Gadhi, T.A., Martínez, A., Tagliaferro, A. y Rodil, S. E. (2019). Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi_2O_3 , a case study. *Catalysis Science and Technology.* 9(6), 1476-1496.
- Hussein, E.M., y Khairou, K.S. (2014). Sonochemistry: Synthesis of bioactive heterocycles. *Synthetic Communications.* 44(15), 2155-2191.

- Iannacone, J., Dale, W. y Alvarino, L. (2000). Monitoreo ecotoxicológico del río Rímac (Lima-Perú) empleando a *Chironomus calligraphus* Goeldi (Diptera: Chironomidae). *Rev. Chil. Entomol.* 27, 25-34.
- Iannacone, J. y Alvarino, L. (2007). Ecotoxicidad acuática de dos colorantes y de tres Antiparasitarios de importancia en acuicultura en *Daphnia magna*. *Ecología Aplicada*. 6(1-2), 101-110
- Iannacone, J.A., Alvarino, L., Paredes, C., Alayo, M., Mamani, N., Bonifacio, J., Mariano, M. y Miglio, M.C. (2011). Evaluación del riesgo ambiental de carbofurano en bioensayos con organismos no blanco. *Acta Toxicol. Argent.* 19, 19-31.
- Imamura, K., Ikeda, E., Nagayasu, T., Sakiyama, T. y Nakanishi, K. (2002). Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface. *Journal of colloid and interface science*. 245(1), 50-57.
- Jain, S., y Chandrawat, U. (2018). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in visible irradiation using nanosized NiTiO₃ perovskite. *Iranica Journal of Energy and Environment*. 9(1), 31-40.
- Jaramillo-Páez, C.A. y Taborda-Ocampo, G. (2006). La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista de la Universidad de Caldas*. 26, 71-88.
- Jiménez, J. G., Gelabert, R. y Brito, R. (2006). Efectos tóxicos del níquel y el zinc en *Artemia franciscana* (Crustacea: Branchiopoda: Anostraca). *Universidad y ciencia*. 22(1), 65-74.

- Ju, Y., Yang, S., Ding, Y., Sun, C., Zhang, A. y Wang, L. (2008). Microwave-assisted rapid photocatalytic degradation of malachite green in TiO₂ suspensions: mechanism and pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*. 112(44), 11172-11177.
- Kaan, C.C., Aziz, A. A., Ibrahim, S., Matheswaran, M. y Saravanan, P. (2012). Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment—a review. *Studies on water management issues*. 219-236.
- Kim, S. P., Choi, M. Y. y Choi, H. C. (2016). Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation. *Materials Research Bulletin*. 74, 85-89.
- Lannig, G.; Cherkasova, A.S.; Sokolova, I.M. (2006). Temperature-dependent effects of cadmium on mitochondrial and whole-organism bioenergetics of oysters (*Crassostrea virginica*). *Mar. Environ. Res.* 62, 79–82.
- Latreille, P. A. (1817). Les crustacés, les arachnides el les insectes. In Cuvier, G. (ed.) Le règne animal distribué d'après son organisation, pour servir de base à l'histoire naturelle des animaux el d'introduction à l'anatomie comparée, Edition 1, 3, No. 29, 653 p. Paris: Chez Déterville.
- Lau, Y. Y., Wong, Y. S., Teng, T. T., Morad, N., Rafatullah, M. y Ong, S. A. (2015). Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Advance*. 5(43), 34206-34215.
- Leach, W.E. (1819). Entomostracé, Dictionnaire des Sciences Naturelles. 14, 524.
- Lenin, N., Karthik, A., Sridharpanday, M., Selvam, M., Srither, S. R., Arunmetha, S. y Rajendran, V. (2016). Electrical and magnetic behavior of iron doped nickel titanate

- (Fe³⁺/NiTiO₃) magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 397, 281-286.
- León-Castillo, S. (2019). Fotocatalizadores basados en óxido de grafeno y TiO₂ para la degradación de contaminantes emergentes mediante procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén, España.
- Lin, Y. J., Chang, Y. H., Yang, W. D., & Tsai, B. S. (2006). Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method. *Journal of non-crystalline solids*, 352(8), 789-794.
- Lin, Y. J., Chang, Y. H., Chen, G. J., Chang, Y. S., y Chang, Y. C. (2009). Effects of Ag-doped NiTiO₃ on photoreduction of methylene blue under UV and visible light irradiation. *Journal of alloys and compounds*. 479(1-2), 785-790.
- Lin, Y., Wu, S., Li, X., Wu, X., Yang, C., Zeng, G., Peng, Y., Zhou, Q. y Lu, L. (2018). Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO₃ for malachite green degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 227, 557-570.
- Linnaeus, C. 1758. *Systema naturae. Hofniae*. 1: 634.
- Llacchua-Garay, A. (2021). Análisis FT-IR de residuos de aserrín utilizados en la remoción de contaminantes. Universidad Privada Autónoma del Sur, Arequipa.
- Martins, A.; Guimarães, L.; Guilhermino, L. (2013). Chronic toxicity of the veterinary antibiotic florfenicol to *Daphnia magna* assessed at two temperatures. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36, 1022–1032.

- Moreno, C. D. L., & Cadavid, E. T. (2017). Degradación fotocatalítica de verde de malaquita mediante dióxido de titanio soportado en arcilla.
- Mostacero-León, J., De La Cruz-Castillo, A., Taramona-Ruíz, L., Calderón, R. A., Seijas-Bernabé, P., & Rodríguez, R. M. (2020). Efecto citotóxico del colorante alimentario rojo 40 en nauplios de *Artemia salina* Leach. *Revista de Investigaciones de la Universidad Le Cordon Bleu*, 7(2), 60-66.
- Naidu, J. R., Ismail, R., y Sasidharan, S. (2014). Acute oral toxicity and brine shrimp lethality of methanol extract of *Mentha Spicata* L (Lamiaceae). *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. 13(1), 101-107.
- Namal, O. O., & Kalipci, E. (2019). Adsorption kinetics of methylene blue using alkali and microwave-modified apricot stones. *Separation Science and Technology*, 54(11), 1722-1738.
- Naushad, M., Rajendran, S. y Lichtfouse, E. (2020). *Green Photocatalysts*. Suiza: Springer International Publishing.
- Othman, I., Mohamed, R. M., & Ibrahim, F. M. (2007). Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(1), 80-85.
- Parshetti, G., Kalme, S., Saratale, G. y Govindwar, S. (2006). Biodegradation of Malachite Green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Acta Chimica Slovenica*. 53(4).
- Pechini, M.P. (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor (*U.S. Pat. No. 3330697*).

- Qu, Y., Zhou, W., Jiang, L., y Fu, H. (2013). Novel heterogeneous CdS nanoparticles/NiTiO₃ nanorods with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Rsc Advances*. 3(40), 18305-18310.
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2017). Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7(7), 3407-3445.
- Remya, A.S., Ramesh, M., Saravanan, M., Poopal, R.K., Bharathi, S., y Nataraj, D. (2015). Iron oxide nanoparticles to an Indian major carp, *Labeo rohita*: Impacts on hematology, iono regulation and gill Na⁺/K⁺ ATPase activity. *Journal of King Saud University-Science*. 27(2), 151-160.
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W. y Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*. 655, 986-1008.
- Ruiz-Preciado, M. A., Kassiba, A., Gibaud, A. y Morales-Acevedo, A. (2015). Comparison of nickel titanate (NiTiO₃) powders synthesized by sol–gel and solid state reaction. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 37, 171-178.
- Ruiz-Preciado, M. A., Bulou, A., Makowska-Janusik, M., Gibaud, A., Morales-Acevedo, A., y Kassiba, A. (2016). Nickel titanate (NiTiO₃) thin films: RF-sputtering synthesis and investigation of related features for photocatalysis. *CrystEngComm*. 18(18), 3229-3236.

- Sánchez, B. (2009). Nuevo sistema de eliminación de compuestos tóxicos y corrosivos en aire generados en EDARs. [En línea]. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
- Sánchez, M. B., & Uribe, C. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Revista Campus*, 23(26).
- Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R. y Bandopadhyay, R. (2017). Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*. 2(4), 121-131.
- Sarkheil, M., Johari, S.A., An, H.J., Asghari, S., Park, H.S., Sohn, E.K., y Yu, I.J. (2018). Acute toxicity, uptake, and elimination of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using saltwater microcrustacean, *Artemia franciscana*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 57, 181-188.
- Sars, G. O. (1867). Histoire naturelle des crustacés d'eau douce de Norvège. Chr. Johnsen.
- Schlosser, J. A. 1756b. Auszug aus einem Briefe des Herrn Doctor Schlossers an den Verfasser des Journal Britannique, wegen einer neuen Art von Insecten. Übersetzt aus dem Journal Britannique vom Monat Nov. und December 1755. Hamburgisches Magazin, oder gesammelte Schriften, zum Unterricht und Vergnügen 17: 108-112.
- Sohrabi, M. R. y Ghavami M. (2008). Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*. 153(3), 1235-1239.
- Solarchem Environmental Systems. (1994). The UV/oxidation handbook, solarchem environmental systems, Markham, Ontario. *Solarchem Environmental Systems*.

- Sorgeloos, P., Lavens, P., Lè, P., Tackaert, W. y Versichele, D. (1986). Manual para el cultivo y uso de artemia en acuicultura. (No. F009. 105). *FAO*.
- Sudha, M., Saranya, A., Selvakumar, G. y Sivakumar, N. (2014). Microbial degradation of azo dyes: a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 3(2), 670-690.
- Sudova, E., Machaba J., Svobodova, Z. y Vesely, T. (2007). Negative effects of malachite green and possibilities of its replacement in the treatment of fish eggs and fish: a review. *Veterinarni Medicina*. 52(12): 527–539.
- Sunderman Jr, F. W. (1984). Carcinogenicity of nickel compounds in animals. *IARC scientific publications*. (53), 127-142.
- Tasch, P., (1969). Branchiopoda. In Moore, R. C. & C. Teichert (eds), *Treatise on Invertebrate Paleontology*. Part R, Arthropoda 4, vol. 1: 129-191.
- Thangaraj, P., Viswanathan, M. R., Balasubramanian, K., Mansilla, H. D., Contreras, D., Sepulveda-Guzman, S. y Gracia-Pinilla, M. A. (2017). Ultrasound assisted synthesis of morphology tunable rGO: ZnO hybrid nanostructures and their optical and UV-A light driven photocatalysis. *Journal of Luminescence*. 186, 53-61.
- Thiagarajan, V., Seenivasan, R., Jenkins, D., Chandrasekaran, N., y Mukherjee, A. (2020). Combined effects of nano-TiO₂ and hexavalent chromium towards marine crustacean *Artemia salina*. *Aquatic Toxicology*. 225, 105541.
- Tomboc, G.M., Jadhav, H.S., y Kim, H. (2017). PVP assisted morphology-controlled synthesis of hierarchical mesoporous ZnCo₂O₄ nanoparticles for high-performance pseudocapacitor. *Chemical Engineering Journal*. 308, 202-213.

- Treviño, J. F., Rodríguez, R. G., Verde, M., Morales, M., Garza, R. A., Rivas, C., y Oranday, A. (2012). Actividad antifúngica de *Stenocereus pruinosus* y *Echinocereus stramineus*. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*. 43(1), 42-48.
- Vadivel, M., Babu, R. R., Ramamurthi, K. y Arivanandhan, M. (2017). Effect of PVP concentrations on the structural, morphological, dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 11, 112-123.
- Vijayalakshmi, R., y Rajendran, V. (2012). Effect of reaction temperature on size and optical properties of NiTiO₃ nanoparticles. *E-Journal of chemistry*. 9(1), 282-288.
- Villamil, M., Varó, I. y Torres, J. (2015). Evaluación de la toxicidad de metilparabeno en *Artemia franciscana*: efectos sobre crecimiento, supervivencia y Biomarcadores. *Nereis*, (8), 103-118.
- Wang, H., Yuan, X., Wang, H., Chen, X., Wu, Z., Jiang, L., y Zeng, G. (2015). One-step calcination method for synthesis of mesoporous g-C₃N₄/NiTiO₃ heterostructure photocatalyst with improved visible light photoactivity. *RSC Advances*. 5(116), 95643-95648.
- Wang, X. Q., Han, S. F., Zhang, Q. W., Zhang, N. y Zhao, D. D. (2018). Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO₂. In *MATEC Web of Conferences*. EDP Sciences. Vol. 238, p. 03006.
- Yang, J., Bai, H., Tan, X., y Lian, J. (2006). IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis—Nitrogen—carbon-doped TiO₂ film. *Applied Surface Science*. 253(4), 1988-1994.

- Yang, B., Bai, X., Wang, J., Fang, M., Wu, X., Liu, Y. G. y Min, X. (2019). Photocatalytic performance of NiO/NiTiO₃ composite nanofiber films. *Catalysts*. 9(6), 561.
- Younes, S. B., Dallali, C., Ellafi, A., Bouslama, L., Feriani, A. y Sayadi, S. (2021). Extracellular Enzymatic Activities of Bacterial Strains Isolated from Tunisian Biotopes: Decolorization and Detoxification of Indigo Carmine. *Catalysis Letters*. 151(5), 1248-1261.
- Yuan, P. H., Fan, C. M., Ding, G. Y., Wang, Y. F., & Zhang, X. C. (2012). Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO₃ powders for degradation of humic acid in water. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 19(4), 372-376.
- Zhang, Y., Zhu, L., Zhou, Y., y Chen, J. (2015). Accumulation and elimination of iron oxide nanomaterials in zebrafish (*Danio rerio*) upon chronic aqueous exposure. *Journal of Environmental Science*. 30, 223-230.
- Zhou, G. W. y Soo Kang, Y. (2006). Synthesis and characterization of the nickel titanate NiTiO₃ nanoparticles in CTAB micelle. *Journal of dispersion science and technology*. 27(5), 727-730.
- Zhou, X. J., Guo, W. Q., Yang, S. S., Zheng, H. S., & Ren, N. Q. (2013). Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism. *Bioresource technology*, 128, 827-830.
- Zhu, X., Tian, S., y Cai, Z. (2012). Toxicity assessment of iron oxide nanoparticles in zebrafish (*Danio rerio*) early life stages. *PLoS One*. 7(9), e46286.